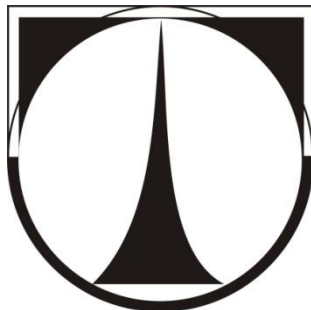


Technická Univerzita v Liberci
Fakulta strojní
Katedra materiálu



DIPLOMOVÁ PRÁCE

**Hodnocení biochemických vlastností
polykrystalického diamantu**

**Evaluation of biochemical properties
of polycrystalline diamond**

2007

Marcin Wluka



Fakulta: Strojní
Katedra: Materiálu
Studijní program: M 2301 Strojní inženýrství
Obor: 2303 T 002 Strojírenská technologie
Zaměření: Materiálové inženýrství

Hodnocení biochemických vlastností polykrystalického diamantu

Evaluation of biochemical properties of polycrystalline diamond

Marcin Włuka
KMT – 234

Vedoucí diplomové práce:

Prof. Ing. Petr Louda, CSc.-TU Liberec

Konzultant diplomové práce:

Dr Ing. Anna Karczemska –TU Lodž

Rozsah práce a příloh:

Počet stran: 52

Počet tabulek: 10

Počet obrázků: 38

Počet příloh: 0

Datum: 25.5.2007



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta strojní

Katedra materiálu

Studijní rok: 2006/07

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Jméno a příjmení	Marcin W Ł U K A
studijní program	M 2301 Strojní inženýrství
obor	2303 T 002 Strojírenská technologie
zaměření	Materiálové inženýrství

Ve smyslu zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách se Vám určuje diplomová práce na téma:

Hodnocení biochemických vlastností polykrystalického diamantu

Zásady pro vypracování:

(uveďte hlavní cíle magisterské práce a doporučené metody pro vypracování)

1. Seznamte se s problematikou tvorby póly krystalického diamantu (PCD)
2. Seznamte se s možností využití zařízení pro biochemickou analýzu
3. Proveďte hodnocení povrchových vad na diamantu pomocí SEM, LM
4. Na základě zjištěných poznatků proveďte diskusi výsledků a vyvoďte odpovídající závěry



- průvodní zpráva v rozsahu 40 - 50 stran
- přílohy

Seznam literatury (uved'te doporučenou odbornou literaturu):

- [1] Karczemska A.; "Sekwencjoner DNA nowej generacji - dobór materiału"; Rozprawa doktorska, Politechnika Waiszawska (2002)
- [2] Karczemska,A., Sokolowska,A,: "*Materials for DNA sequencing chip*"; Journal of Wide Bandgap Materials, Vol. 9, No. 4 April 9(2002) 243
- [3] Bjorkman H., Ericson C, Hjertén S., Hjort K.; "*Diamond microchips for fast chromatography of proteins*", Sensors & Actuators B 79 (2001) 71-77
- [4] Ra]chenko,V,:et al. Nano-and microcrystalline CVD diamond films on surfaces with intricate shape, in A,A. Voevodin et al, (eds)> Nanostructured Thin Films and Nanodispersion Strengthened Coatings, Kluwer, 2004, p. 209

Vedoucí diplomové práce: prof. Ing. Petr Louda, CSc.
Konzultant diplomové práce: dr Ing. Anna Karczemska - TU Lodž

L.S.

doc. Ing, František STUHLÍK, CSc.
vedoucí katedry

prof Ing. Petr LOUDA, CSc.
děkan

V Liberci dne 31.03.2007

Plánůsi zadání diplomové práce je 15 mísiců od výše uvedeného data (v uvedené lhůtě je třeba podat přihlášku ke SZZ). Termíny odevzdání diplomové práce jsou určeny pro každý studijní rok a jsou uvedeny v harmonogramu výuky.



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta strojní

Katedra materiálů

Hálkova 6, 461 18 Liberec

Telefon: 420 485 353 116, fax: 420 485 353 342

Anotace:

Diplomant:	Marcin Włuka
Studijní program:	N 2301 Strojní inženýrství
Obor:	2303 T 002 Strojírenská technologie
Zaměření:	Materiálové inženýrství
Téma práce:	Hodnocení biochemických vlastností polykrystalického diamantu Evaluation of biochemical properties of polycrystalline diamond
Číslo diplomové práce:	KMT - 234
Vedoucí diplomové práce:	prof. Ing. Petr Louda, CSc.-TU Liberec
Konzultant diplomové práce:	dr Ing. Anna Karczemska –TU Lodž



Anotace:

Práce je realizovaná v rámci mezinárodního programu MNT ERA – Net. Jejím cílem je hodnocení technologického postupu výroby diamantového mikroprůtokového zařízení a také odhalení povrchových vad a geometrických odchylek mikrostruktur.

Teoretická část popisuje technologický postup tvorby zařízení pro sekvence DNA z polykrytalického diamantu. Experimentální část práce obsahuje charakteristiky povrchu a geometrii mikrostruktur křemičitých matrice a diamantového čipu s pomocí moderních metod mikroskopových – LM, SEM a profilometrické analýzy stavu a tvaru povrchu.

Abstract:

Work is realized as a part of the international programme MNT ERA-Net. The aim of this programme is an estimation of technological process of microfluidics diamond device making (producing) as well as detection of surface and geometry of three-dimensional structures defects.

Theoretical part concerns description of production process of the polycrystalline diamond device to sequencing of DNA. Practical part contains microstructure silicon matrix as well as diamond chips geometry and surface profile done by applying the modern microscopic techniques - LM, SEM as well as profilometrical analysis of state and shape of the surface.

Streszczenie:

Praca jest realizowana w ramach międzynarodowego programu MNT ERA-Net. Jej celem jest ocena procesu technologicznego wykonania mikroprzepływowego urządzenia diamentowego oraz wykrycie wad powierzchni i geometrii trójwymiarowych struktur.

W części teoretycznej opisany został proces wytworzenia urządzenia do sekwencjonowania DNA z polikrytalicznego diamentu. Część praktyczna zawiera charakterystykę geometrii i powierzchni mikrostruktur matrycy krzemowej oraz chipu diamentowego przy użyciu nowoczesnych technik mikroskopowych – LM, SEM oraz profilometrycznego badania stanu i kształtu powierzchni.



Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Diplomovou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím diplomové práce a konzultantem.

Datum:

Podpis:



Poděkování:

Na prvním místě bych chtěl poděkovat svým rodičům za plnou podporu během mého studia na TU v Lodži a TU v Liberci. Děkuji všem, kteří se jakýmkoliv způsobem podíleli na vzniku této diplomové práce. Jmenovitě prof. RNDr. Stanislavu Miturovi, prof. Ing. Petru Loudovi CSc., a dr Ing. Anně Karczemské, za odborné vedení při psaní této práce. Dále děkuji Ing. Zbigniewu Rožkovi za cenné rady a připomínky, které mi během psaní této práce poskytli. Poděkování také patří všem členům katedry Materiálů TU v Lodži a TU v Liberci, kteří mi byli během mého studia vždy ochotni kdykoli pomoci a poskytnout radu.



Místopřísežné prohlášení:

Místopřísežně prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury.

V Liberci, 25 května 2007

.....



OBSAH:

<i>Seznam použitých zkratk a symbolů.....</i>	<i>11</i>
I. ÚVOD.....	12
II. TEORETICKÁ ČÁST.....	13
2.1. Úvod do problematiky.....	13
2.1.1. Mikroprůtokové zařízení – koncepce.....	13
2.1.2. Komerční mikroprůtokové zařízení.....	15
2.1.2.1. Příklad zařízení pro analýzu krve.....	16
2.2. Technologie tvorby mikrostruktur.....	17
2.2.1. Fotolitografie.....	17
2.2.2. Leptání.....	20
2.2.3. Chemická depozice z plynné fáze – CVD.....	25
2.3. Materiály pro mikroprůtokové zařízení.....	28
2.3.1. Křemík.....	28
2.3.2. Sklo.....	31
2.3.3. Polymery.....	32
2.3.4. Polykrystalický diamant (PCD).....	33
2.3.4.1. Vlastnosti polykrystalického diamantu.....	36
2.3.4.2. Tvar diamantové struktury.....	38
III. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	39
3.1. Cíle práce.....	39
3.2. Analýza stavu povrchu mikrostruktur.....	40
3.2.1. Světelná mikroskopie.....	40
3.2.2. Rastrovací elektronová mikroskopie.....	42
3.3. Analýza tvaru křemičitých struktur.....	43
3.3.1. Konfokální mikroskopie.....	43
3.3.2. Profilometrická analýza povrchu.....	45
3.4. Analýza tvaru diamantových struktur.....	46
3.4.1. Profilometrická analýza povrchu.....	46
3.5. Analýza chemického složení povrchu struktur.....	47
IV. HODNOCENÍ VÝSLEDKŮ.....	48
V. ZÁVĚR.....	50
VI. POUŽITÁ LITERATURA.....	51



Seznam použitých zkratek a symbolů

PC	-	Polycarbonat
PE	-	Polyethylen
PMMA	-	Polymethylmetakrylát
PDMS	-	Polydimethyl siloxan
TMAH	-	Hydroxid tetrametyloaminový
EDP	$C_2H_8N_2$	Etan diamin
HNA	CH_3COOH	Octová kyselina
sccm	m^3/min	Metr krychlový za minutu
SEM	<i>ang. Scanning Electron Microscope</i>	Rastrovací elektronová mikroskopie
DRIE	<i>ang. Deep Reactive Ion Etching</i>	Suché leptání v plazmě
PCD	<i>ang. Polycrystalline Diamond</i>	Polykrystalický diamant
DNA	<i>ang. Deoxyribonucleic Acid</i>	Deoxyribonukleová kyselina
ppm	<i>ang. parts per milion</i>	10^{-6} , 1ppm = 10^{-4} %
k	W/cmK	Tepelná vodivost
IR	-	Tepelné záření
UV	-	Ultrafialové záření
pO ₂	-	Zbytkový tlak
K	0 K = - 273,15 °C	Kelvin
Tr	1 torr = 1 mm Hg \approx 133,322 Pa	Torr



I. ÚVOD

Práce je realizována v rámci mezinárodního programu MNT ERA-Net. Jejím cílem je hodnocení technologického procesu výroby mikroprůtokového diamantového zařízení jakož i zjištění vad plochy a geometrie trojrozměrných struktur.

Pro výrobu diamantového zařízení pro rychlé rozdělení DNA byla využita metoda repliky čili zobrazení. Trojrozměrný obrácený obraz kanálů byl získán v křemíku v procesu litografie, a následně odstraněn iontovým leptáním s vysokým aspektem vztahu hloubky k šířce (DRIE). Na povrchu křemíkové matrice metodou MPCVD – depozice z plynové fáze podporované mikrovlnou plazmou 5kW – při použití směsi plynů CH_4/H_2 pod sníženým tlakem, byla nanášena vrstva polykrystalického diamantu. Po zakončení procesu růstu diamantové vrstvy následuje odstranění křemíkové formy mokrým chemickým leptáním.

Pro charakteristiku geometrie mikrostruktur a zjištění eventuálních vad budou použity současné mikroskopové techniky – optická mikroskopie, elektronová (SEM) a konfokální, techniky profilometrického výzkumu stavu a tvaru povrchu, jakož i rentgenografický výzkum chemického složení (EDS).



II. TEORETICKÁ ČÁST

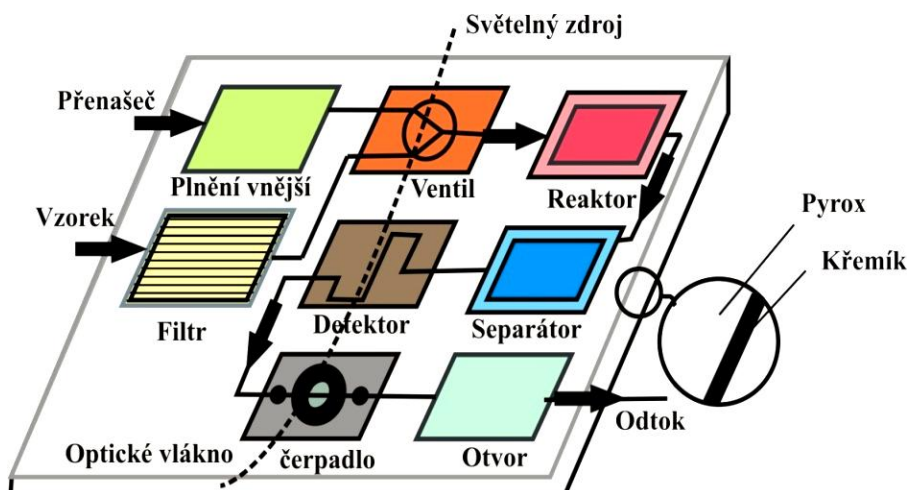
2.1. Úvod do problematiky

2.1.1. Mikroprůtokové zařízení – koncepce

Vývoj mikroprůtokových zařízení (*ang. microfluidic devices*) začal na počátku 90. let XX století. Na začátku byly vyráběné z křemíku a skla metodami používanými v mikroelektronickém průmyslu, který je drahý a máloefektivní. Nové trendy se vedly k rozvoji měkké litografie – metody, která se opírá o modelování organických materiálů. Tyto techniky umožnily konstrukci 3D sítí kanálů a vysokou kontrolu struktur kanálů. Hlavní použitelnost našly v inkoustových tiskárnách. Mechanismus tiskárny se opírá o mikroprůtoky, kde pomocí miniaturních kanálů je nanášen inkoust. Kanály se mohou mezi sebou spojovat nebo rozdělovat od sebe, aby mohly měnit barvu tisku. Díky mikroprůtokovému zařízení je tisk velmi rychlý a kvalitní.

Mikroprůtokové zařízení spojuje na jednom čipu chemické vlastnosti plynů a kapalin a také elektrické vlastnosti polovodiče. Miniaturní systémy, kde rozměry jsou měřeny v nanometrech, provádějí úkoly od detekce jedovatých látek až po analýzy DNA. Ve srovnání s konvenčními systémy nabízejí několik výhod, protože mají kompaktní stavbu a zvýšenou funkčnost a dále potřebují menší množství činidla – jenom několik desítek nanolitů ve srovnání se 100 ml potřebnými při tradiční analýze. Také biochemická reakce v těchto zařízeních probíhá rychleji díky jiným vlastnostem malého objemu kapaliny. Analýzy můžeme lehce automatizovat, aby bylo možné dělat analýzu vzorků s malou intervencí lidí. Je to malý přístroj charakteristický tím, že nejméně jeden rozměr je v mikrometrech [1]. Skládá se ze spojných provozních jednotek (obr.1) pro přípravu vzorků, systém na odstranění analyzovaného vzorku, kapilární kanály (např. separátor), reakční komory, čerpadla, ventily, detektory, přívod a odtok analyzované a nosné substance. Čip je spojen s elektronickou soustavou, která slouží k programování a kontrole všech úkonů a analýze dat.

Rozvoj mikročipů je příčinou vzniku nových chromatografických technik, používajících jevy: fyzikální, fyzikochemické a chemické, umožňujících analýzu vzorku v tekutém a plynném stavu.



Obr.1. Koncepce mikroprůtokového zařízení podle prof. P. Bergvelda [2]

V konstrukci mikročipů se využívá specifické vlastnosti vznikající z interakce mezi roztokem a materiálem kanálu, např. hydrofilní. Nevelká rychlost průtoku ve velmi úzkém kanálu má laminární průtok (Reynoldsovo číslo je mezi 0,01 a 1), a na spojení roztoků, které plynou při stejném směru, dochází k difuzi a mísení a zároveň k chemické reakci. Je možné přesně ovládat teplotu procesu díky malé tepelné kapacitě materiálu.

Výhoda mikroprůtokových zařízení [3]:

- Je možnost udělat analýzy na vzorcích o velmi malém objemu (méně než μl).
- Velká přesnost měření.
- Minimalizace množství činidla.
- Malá spotřeba drahého chemického činidla a minimalizace odpadu
- Zkrácení času analýz (z několika hodin na několika minut),
- Malé rozměry.



2.1.2. Komerční mikroprůtokové zařízení

V tabulce 1 jsou ukázána komerční mikroprůtoková zařízení. Nejčastěji se používají jako hlavy do tiskáren, některé i pro analýzu DNA.

Tab. 1. Komerční mikroprůtoková zařízení.

Výrobce	Konstrukce a použití	Vzhled	Lit.
Nanogen	Stavba: Křemičitý čip s 99 zásobníky na vzorky spojený s mikroprocesorem. Použití: Analýza DNA		[4]
Debiotech S.A.	Stavba: Zařízení o rozměrech 6x6x1,6cm ze zásobníkem pro přesné dávkování Použití: Inzulínová pumpa		[5]
GeneScan AG	Stavba: Skleněný čip z mikrozásobníkem Použití: Biomolekulární analýza		[6]
ACLARA BioSciences Inc.	Stavba: Lisovaný čip ze skla nebo plastu Použití: Analýza DNA		[7]
Affymetrix	Stavba: Křemičitý čip vytvořený fotolitograficky Použití: Analýza DNA		[8]
Agilent Technologies (HP 2100)	Stavba: Leptaný skleněný čip Použití: Analýza DNA		[9]

2.1.2.1. Příklad zařízení pro analýzu krve

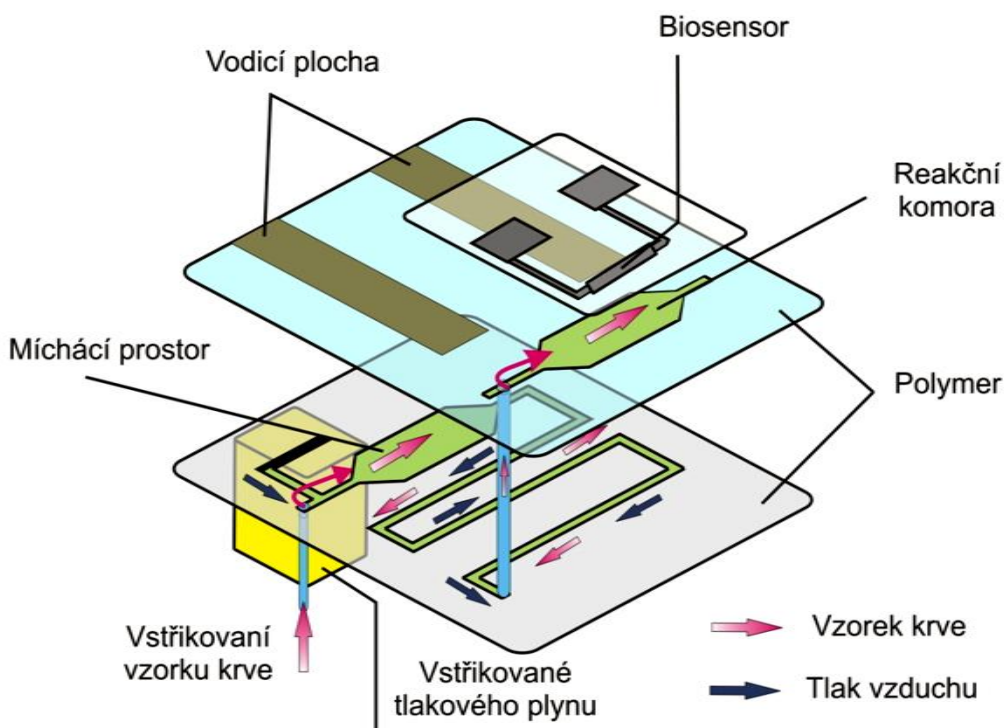
Jedním ze zajímavých mikroprůtokových zařízení je mikročip pro analýzu krve (obr. 2). Je to jednorázový chip s polymerním základem, vyrobený technikou vstřikování plastů (obr. 16c), a připojenými moduly, které umožňují plynulou regulaci průtoku substance, sensorů a elektronického regulátoru.

Tento jednorázový čip má nízké výrobní náklady, a materiály, z kterých je složený (PDMS, PE, PMMA nebo PC), jsou velmi chemicky odolné a biokompatibilní, a mají jednoduchou stavbu.

Mikročip je určen pro detekci a indentifikaci třech parametrů krve: PO₂ (zbytkový tlak kyslíku), laktóza a koncentrace glukózy.

Každý čip má zásobník vyrobený technologií sPROMs (strukturní programovatelný mikroprůtokový systém), zdroj tlaku a systém kanálů. Analyzovaná substance je prvně dopravena na základě rozdílu tlaků ze zásobníku do reakční komory k vlastní analýze.

Konstrukce tohoto zařízení je ukázána na obrázku 2.



Obr.2. Mikroprůtokové zařízení pro analýzu krve [18].



2.2. Technologie tvorby mikrostruktur.

Rozvoj technologie dává možnost obdržení trojrozměrných mikrostruktur s rozměry dokonce v řádu několika mikrometrů. Jako základní materiály jsou používány polovodičové podklady (křemíku a arseniku galia (GaAs)) a dielektrických (křemene, skla, umělých hmot a safíru).

Technologie vytváření mikrostruktur můžeme rozdělit jak je uvedeno na obr. č. 3.

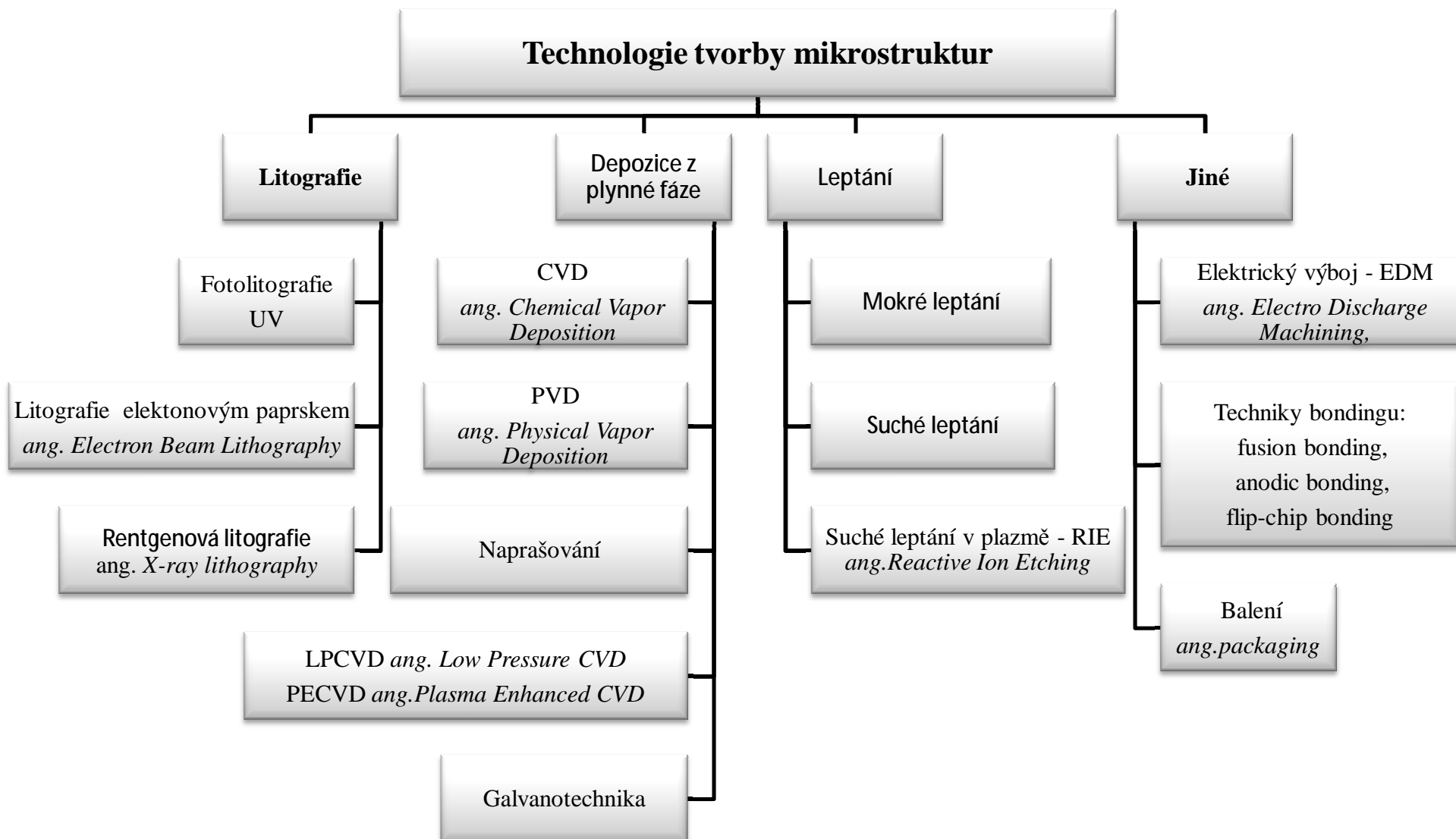
V této kapitole budou představeny technologie potřebné pro získání diamantového mikroprůtokového zařízení, počínaje vytvořením křemíkové matrice až po získání diamantu na ní. Technologický proces je představen na obr. č. 4.

Všechny uvedené technologie se opírají o zkušenostech prof. Victora Ralchenko z General Physics Institute of Russian Academy of Sciences, Moscow, který na setkání „DIAMID Meeting” dne 6. března 2007 v Lodži prezentoval technologii a samostatně vytvořené mikrostruktury.

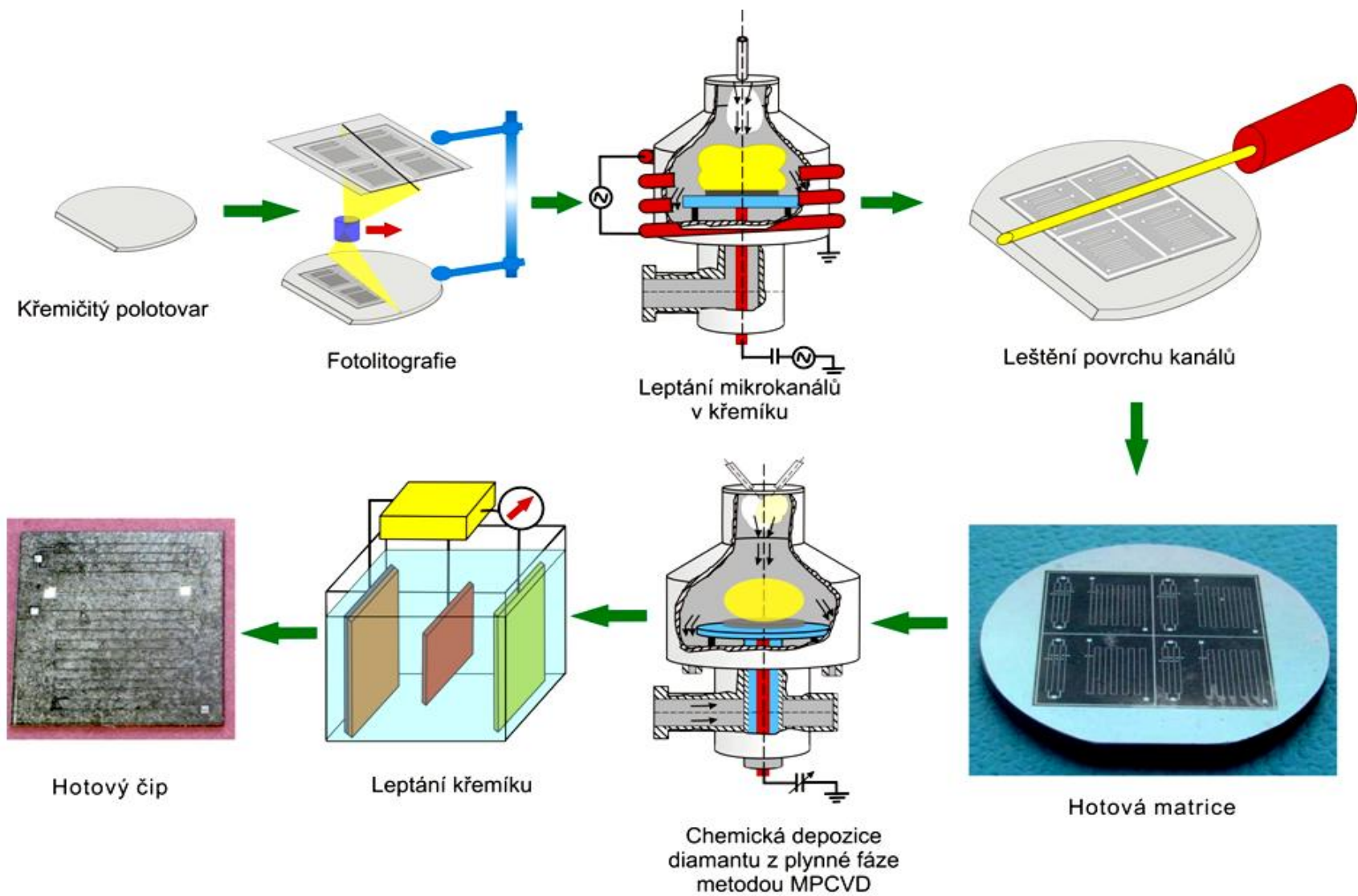
2.2.1. Fotolitografie

Základní technologií vytváření mikrostruktur je fotolitografie, čili selektivní osvětlení materiálu citlivého na světlo, které umožňuje vytvoření sítě kanálů v dielektrických, metalických a polymerových vrstvách.

Fotolitografie je prováděna při užití monochromatického světla s velmi malou vlnovou délkou (daleké ultrafialové záření). Osvětlení probíhá metodou projekce: obraz masky je promítán na destičku objektivem. Rozměry oblastí v systému jsou srovnatelné, dokonce menší než vlnová délka. Abychom přesně zobrazili takové oblasti, jsou používány metody vstupní deformace masek pro kompenzaci efektů interference a difrakce. Masce je dáвана také různá tloušťka v různých oblastech, což umožňuje využití jevu interference pro opravení zobrazení břehů oblasti (tzv. metoda fázového kontrastu). To všechno způsobuje, že fotolitografie je výjimečně složitým a subtilním procesem, a komplet výrobních masek je velmi drahý [11].

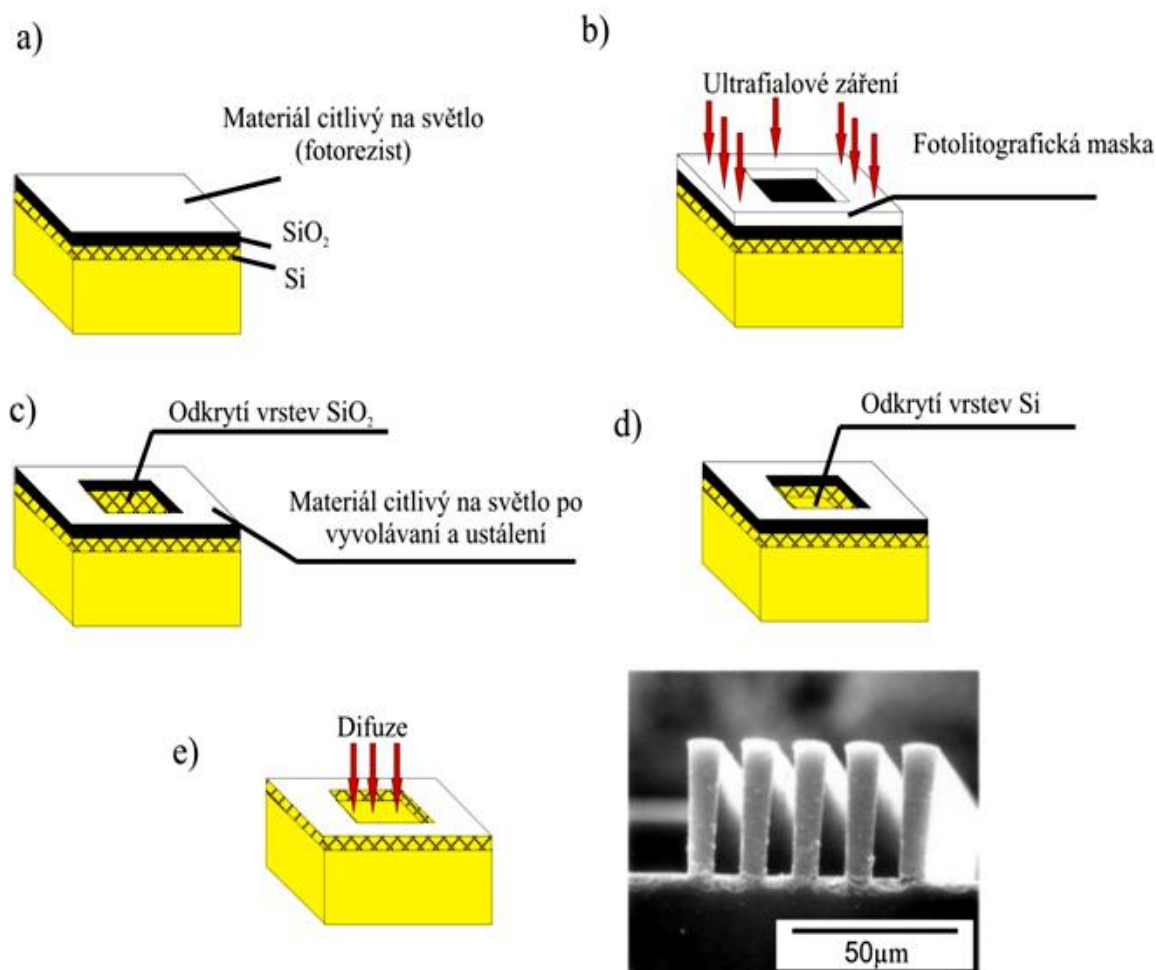


Obr. 3. Základní technologie tvorby mikrostruktur [10]



Obr. 4. Technologický postup výroby diamantového mikroprůtokového zařízení

Při velkých površích leptání existuje riziko vzniku míst, ve kterých je zmenšená rychlost leptání z důvodů plynových bublin jakož i různorodosti krystalografické destičky. Na obrázku č. 5, jako příklad technologie, je představena zásada vytváření kanálů ve vrstvě SiO_2 a příklad hotové struktury obdržené touto metodou.



Obr. 5. Podstata fotolitografie na příkladu výroby kanálu ve vrstvě SiO_2 [11]
a příklad struktury získané tímto procesem [12]

2.2.2. Leptání

Leptání je procesem, ve kterém se odstraňují nechtěné oblasti vrstev pomocí rozpouštění v roztocích nebo reakcí plyna v oblasti plazmy, proto procesy leptání jsou vedeny dvojím způsobem:

- S použitím vodních roztoků kyselin a zásad tzv. **mokrý leptání**,
- v plynech, v přítomnosti plazmy nebo svazků iontů tzv. **suché leptání**.

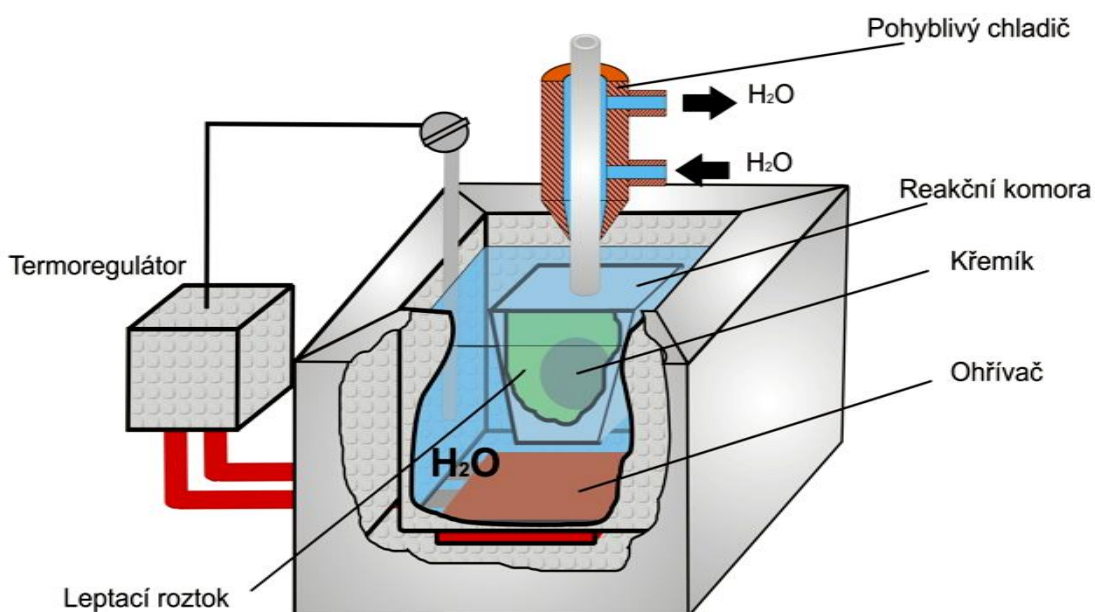
Mokrý leptání

Mokrý leptání dovoluje selektivní obrábění materiálů, je levné a jeho pomocí je možno leptat prakticky všechny materiály, v tomto případě křemík. Jednou z nejpopulárnějších technik anizotropového leptání křemíku je leptání hydroxidem draselným (KOH). Tento proces dává možnost formování trojrozměrných struktur, bohužel je omezeno:

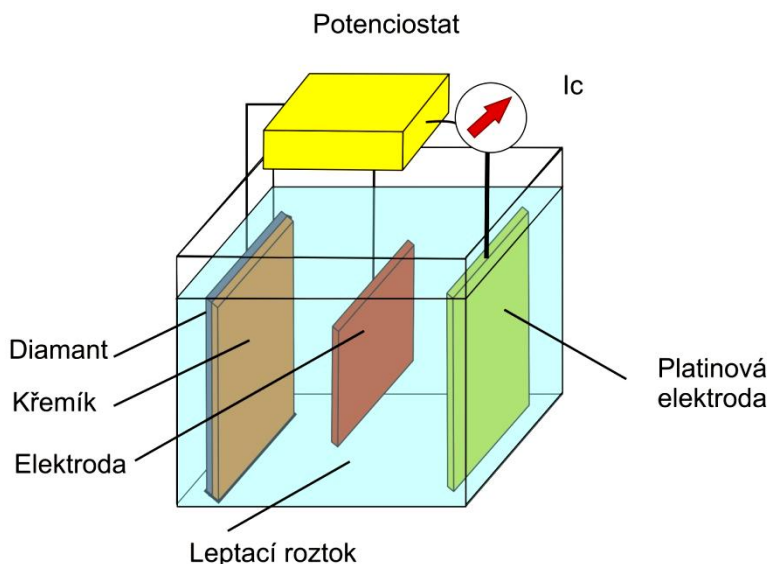
- obtížností leptání vzorů s rozměry mikrometrů (min. rozměr $3\mu\text{m}$),
- možností poškození mikrokanálů,
- malou stejnorodostí na celé ploše.

Pro leptání anizotropových struktur se obvykle používá: hydroxid draselný (KOH), hydroxid tetrametylamonný (TMAH) a etylenodiamin pirokatecholový (EDP - $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$). Kysličník křemíku (SiO_2) a nitrid křemíku (Si_3N_4) jsou používány jako krycí materiál v procesu leptání.

Při procesu mokrého izotropového leptání se nejčastěji používá směs kyselin fluorové a dusičné (HNO_3) jakož i kyseliny octové (CH_3COOH), tak zvaný „HNA“. HNA leptá materiál ve všech směrech, se stejnou rychlostí, bez ohledu na krystalografický směr. Na obrázcích 6 a 7 jsou uvedena schémata metod pro mokré leptání křemíkové struktury, a v tabulce 2 jsou uvedena zahuštění složek a složení roztoků sloužících pro mokré leptání křemíkových struktur [20].



Obr. 6. Chemické mokré leptání [10]



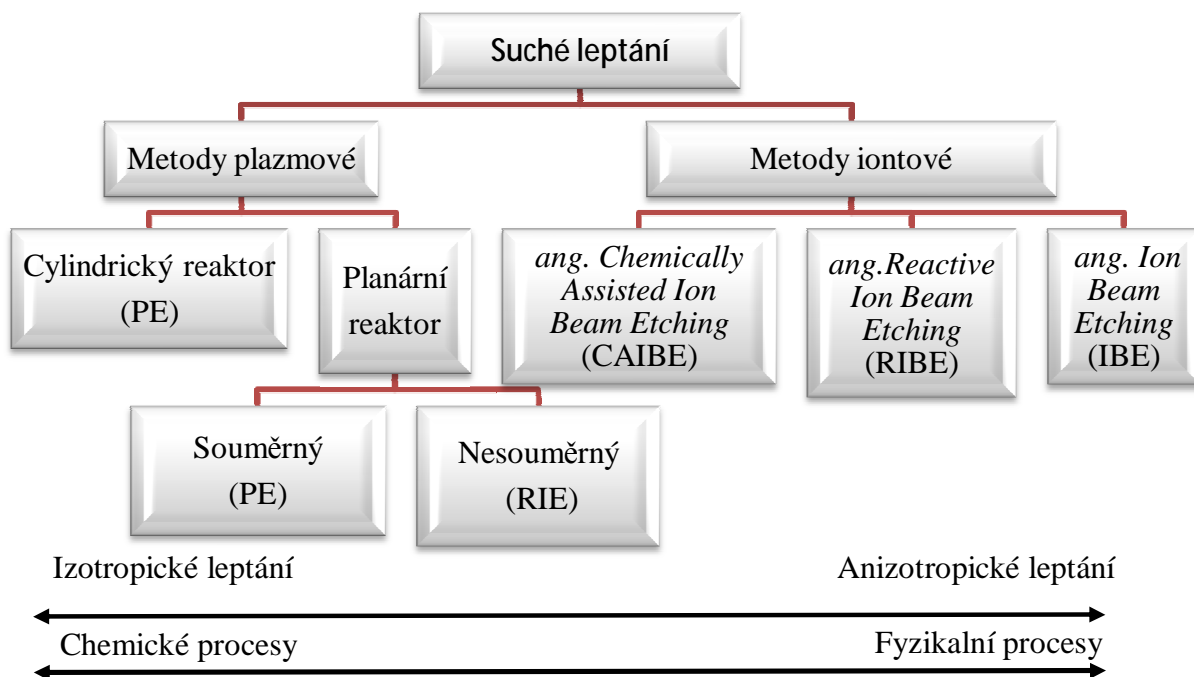
Obr. 7. Elektrochemické mokré leptání [10]

Tab. 2. Koncentrace a obsah vodných roztoků pro leptání křemičitých struktur [13]

Činidlo	Obsah [%]	Činidlo	Poznámka
<i>HCl</i>	37	<i>3ml HF</i>	<i>80μm/min</i>
<i>HF</i>	49	<i>5ml HNO₃</i>	
<i>H₂SO₄</i>	98	<i>3ml CH₃COOH</i>	
<i>H₃PO₄</i>	85	<i>2ml HF</i>	<i>5μm/min</i>
<i>HNO₃</i>	70	<i>15ml HNO₃</i>	
<i>HClO₄</i>	70	<i>5ml CH₃COOH</i>	
<i>CH₃COOH</i>	99	<i>10ml H₂O₂</i>	<i>0,7 μm/min</i>
<i>H₂O₂</i>	30	<i>3,7g NH₄F</i>	
<i>NH₄OH</i>	29	<i>2ml HF</i>	<i>0,3 - 0,4 μm/min</i>
		<i>1ml KMnO₄ (6%)</i>	

Suché leptání

Suché leptání dovoluje vytváření kanálů se šířkou řádu několika mikrometrů. Může být provedeno zároveň iontovými technikami, jakož i plazmovými čili s využitím jevů probíhajících v plazmě nebo působení iontového paprsku s leptaným materiálem. Metody suchého leptání je možno rozdělit dle typu zařízení nebo druhu probíhajících jevů (obr. 8). Hlavními mechanismy suchého leptání jsou mechanismy chemické a fyzikální [20].



Obr. 8. Rozdělení metod suchého leptání podle druhu zařízení [17]

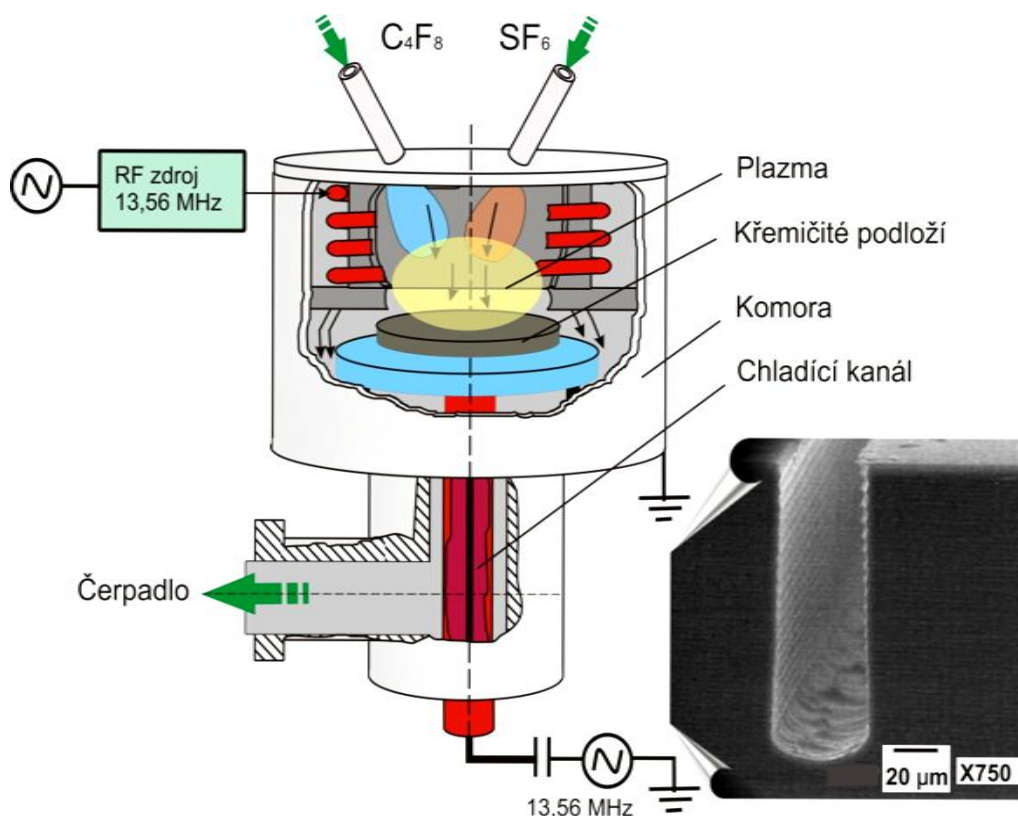
Mechanismus chemický je reakce volných radikálů s leptaným materiálem za vzniku těkavých produktů reakce a následně odčerpání jejich reakční komory. Příkladem může být leptání křemíku v plazmě CF_4 , kde fluorid uhlíčitý disociuje podle reakce a volný fluorový radikál reaguje s křemíkem, který dává těkavý fluorid křemičitý:



a volný fluorový radikál reaguje s křemíkem, který dává těkavý fluorid křemičitý:



Mechanismus fyzikální spočívá ve vyražení atomů nebo molekul leptaného materiálu vysokoenergetickými ionty. V reaktorech je možno využít zároveň jak chemické, tak fyzikální působení. Zapálení doutnavého výboje způsobuje vznik plazmy, jejíž součástí jsou aktivní chemické radikály (atomy nebo molekuly nevlastnící náboj), elektrony, atomy ionizované, atomy nedisociované a excitované atomy. Na obrázku 9 je představeno schéma zařízení k metodě DRIE (*ang. Deep Reactive Ion Etching*), využitě v technologickém procesu pro získání křemíkové matrice pro diamantové mikroprůtokové zařízení, spolu s příkladem struktury, kterou je možno získat touto metodou.



Obr. 9. Aparatura pro suché leptání DRIE a příklad struktury: kanál o šířce 35 μm v křemíku při rychlosti leptání 46 μm/min [15]

Metoda suchého leptání DRIE má mnoho výhod:

- rozměry leptaných kanálů mohou být menší než 1 μm,
- profil struktury kanálů není závislý na krystalografii podloží,
- plazma nezpůsobuje povrchová napětí v mikrostrukturách,
- velká rychlost leptání oproti metodě RIE.

Bohužel přednosti tohoto druhu leptání jsou spojeny se složitou stavbou vakuového zařízení a komplikací procesu leptání, který závisí na mnoha parametrech, kterými jsou: průtok pracovního plynu a jeho druh, tlaky vakuového pozadí v reaktoru, nutnost používání bezolejových čerpadel odolných o aktivním chemickým plynům, tlak pracovního plynu, teplota podkladu, velikost povrchu a druh leptaného podkladu, parametry zapálení doutnavého výboje, materiál bočních stěn a elektrod reaktoru [14].

Na obrázku 10 je představen příklad křemíkové matrice získané v procesu leptání DRIE, jakož i diamantového čipu získaného na této matrici.

Charakteristika těchto dvou součástí bude předvedena v praktické části práce.

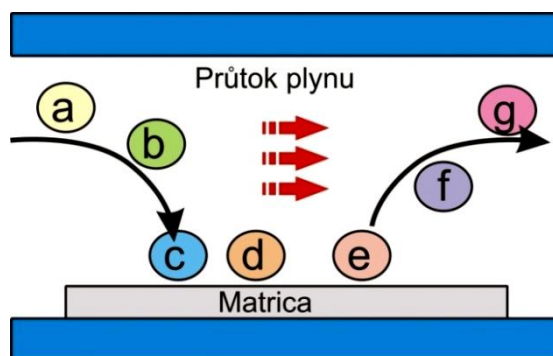


Obr. 10. Vlevo křemičitá matrice, vpravo diamantový čip získaný od prof. Victora Ralchenka [15]

2.2.3. Chemická depozice z plynné fáze – CVD

Metoda CVD (*ang. Chemical Vapour Deposition*) - chemická depozice z plynné fáze – je metoda vhodná pro přípravu tenkých filmů, prášků, vláken atd. V dnešní době jde o velmi důležitý proces v mnoha odvětvích průmyslu (polovodičovém, optickém, optoelektronickém). CVD využívá velké množství chemických reakcí. Nejčastěji se jedná o pyrolýzu, redukci, disproportionaci, oxidaci, hydrolýzu, nitridaci. Nejčastěji se setkáme s kombinací více typů reakcí [16].

Základní etapy procesu CVD jsou na obrázku 11.



Obr. 11. Etapy procesu CVD [13]:

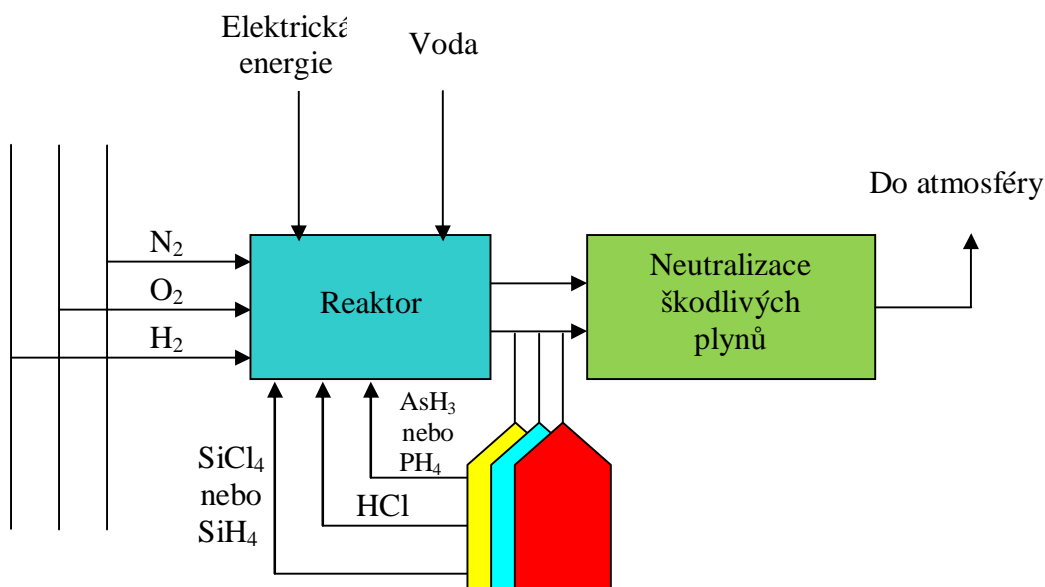
- Doprava substrátů do komory konvekce
- Doprava substrátů do povrchu difuzí
- Adsorpce substrátů na povrchu
- Povrchové procesy, vazba s podložím
- Desorpce vedlejších produktů reakce
- Doprava produktů z povrchu do proudu plynu difuzí
- Doprava produktů z komory konvekce.

Na rozdíl od technik za použití vysokého tlaku a vysokých teplot, metody CVD jsou prakticky vždy prováděny při podtlaku a jsou používány pro vytvoření mikronové tloušťky vrstev na ploše několika cm^2 . Rozvoj technologií CVD v průběhu poslední dekády dovoluje získat vrstvy tloušťky několika milimetrů na mnohem větších plochách.

Reakce nastávající v plynové atmosféře jsou tepelně aktivovány, proto teplota procesu musí být vysoká – nejčastěji $900\text{--}1100^\circ\text{C}$. Růst vrstev probíhá pod atmosférickým tlakem (APCVD – *ang. Atmospheric Pressure CVD*) nebo při podtlaku (LPCVD – *ang. Low Pressure CVD*). Atmosféra je složena z difundujících součástí, uhlovodíku, dusíku, vodíku nebo z neutrálních plynů, jakým je např. argon. Následkem reakce na ploše kovu se uvolňují atomy např. chromu, boru, vanadu, titánu, tantalu nebo hliníku. Druhá součást pochází z podkladu nebo atmosféry [17].

Vysoká teplota, která je nezbytná, aby nastala chemická reakce, značně omezuje použitelnost metody CVD ve stavbě stroje, hlavně pro nanášení vrstev na destičky z slinutého karbidu nebo slinutých keramických materiálů, kde vysoká teplota nezpůsobí ztrátu mechanických vlastností. Metoda CVD má ovšem řadu použití v jiných oblastech, mj. v lékařství povlakování ploch implantátů uhlíkovými vrstvami.

Na obr. 12 je představeno obecné blokové schéma reaktoru do metody CVD.



Obr. 12. Schéma reaktoru pro metody CVD [10]



Existuje poměrně velké množství modifikací této metody používaných pro přípravu tenkých filmů, například:

- **APCVD** (*ang. Atmospheric Pressure Chemical Vapour Deposition*) - CVD za atmosférického tlaku,
- **ALCVD** (*ang. Atomic Layer Chemical Vapour Deposition*) - epitaxe atomových vrstev - při tomto procesu jsou do reakční komory přivedeny dva prekruzory (např. $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ a H_2O). Jeden z prekruzorů se adsorbuje na povrchu substrátu, ale ke kompletní dekompozici nedojde bez přítomnosti druhého prekruzoru. ALCVD umožňuje dobrou kontrolu kvality a vznikajícího filmu,
- **AACVD** (*ang. Aerosol Assisted Chemical Vapour Deposition*) – CVD v přítomnosti aerosolu - v tomto procesu je prekruzor dopraven k substrátu ve formě aerosolu, generovaného ultrazvukem. Tato technika je využitelná i pro netěkavé prekruzory,
- **LPCVD** (*ang. Low Pressure Chemical Vapour Deposition*) - metoda naprašování z plynové fáze pod sníženým tlakem. Tlak se snižuje za účelem nivelace nechtěných reakcí plynné fáze a zlepšení stejnorodosti vrstvy,
- **MPCVD** (*ang. Microwave Plasma-Assisted Vacuum Chemical Vapour Deposition*) - metoda využívající mikrovlnnou aktivaci fyzikálních procesů. Přesněji je popsána v kapitole 2.
- **PECVD** (*ang. Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition*) - CVD iniciované plazmou - tato metoda využívá plazmatu pro iniciaci chemických reakcí. PECVD umožňuje dosáhnout depozice při nízkých teplotách.

V odpovědi na hledání účinných způsobů snížení tlaků a zvýšení účinnosti procesů byly vypracovány dvě skupiny modifikovaných technologií CVD [17]:

- metoda MOCVD (*and. Metall – Organic CVD*) - organokovových prekruzorů - jako prekruzory se používají organokovové látky, např. ethoxid tantaličný $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ pro přípravu oxidu tantaličného Ta_2O_5 ,
- metody, v kterých chemické reakce jsou aktivovány fyzickými metodami, např. metoda PACVD (*ang. Plasma Assisted CVD*), a **MPCVD** (*ang. Mikrovawe Plasma CVD*) – v rozředěných plynech.



2.3. Materiály pro mikroprůtokové zařízení

Metody vytváření mikrostruktur zařízení jsou odvozeny z elektronického průmyslu, tak i materiály byly vypůjčeny z tohoto průmyslu. Nejvíce oblíbenými materiály jsou křemík a sklo. Rozvoj materiálů začal sklem, které má dobré optické vlastnosti. Ovšem sklo je pomalu nahrazováno polymerními materiály, které jsou jednodušší v výrobě a přetvoření, a také mají lepší mechanické vlastnosti a vyšší elastičnost, které sklo nemá. Rozvoj technologie se přiklání k hledání stále novějších materiálů. Nejlepší materiál by byl monokrystalický, ale technologické možnosti omezují získání syntetických monokrystalů větších než 1cm^3 , proto se hledá zařízení pro výrobu z polykrystalického diamantu obdrženého metodou CVD [18].

Polykrystalický diamant je materiálem, který má velmi široké využití, od brusných materiálů až po lékařské využití. Má především velmi dobré dielektrické vlastnosti, široké pásmo propustnosti světla, dokonalou tepelnou vodivost a mechanické vlastnosti nesrovnatelné s jinými materiály (vysoká tvrdost a odolnost proti opotřebení). Je dokonalým materiálem pro biomedicínské využití, protože je neutrální v biochemickém prostředí. Polykrystalický diamant může dosáhnout libovolných rozměrů, ale procesy syntézy pro velké krystaly (nad 10mm) mohou trvat dokonce několik týdnů a jsou obtížné pro realizaci [15].

V dnešní době rozvoj techniky dovoluje výrobu metodou repliky trojrozměrných struktur z polykrystalického diamantu, protože jeho mechanické zpracování je velmi složité a v mnoha případech nemožné [19].

Jiné materiály používané v mikrosystémech jsou kovové materiály, takové jako: zlato, nikl a platina (jsou používány např.: na mikrouhlíky) [20].

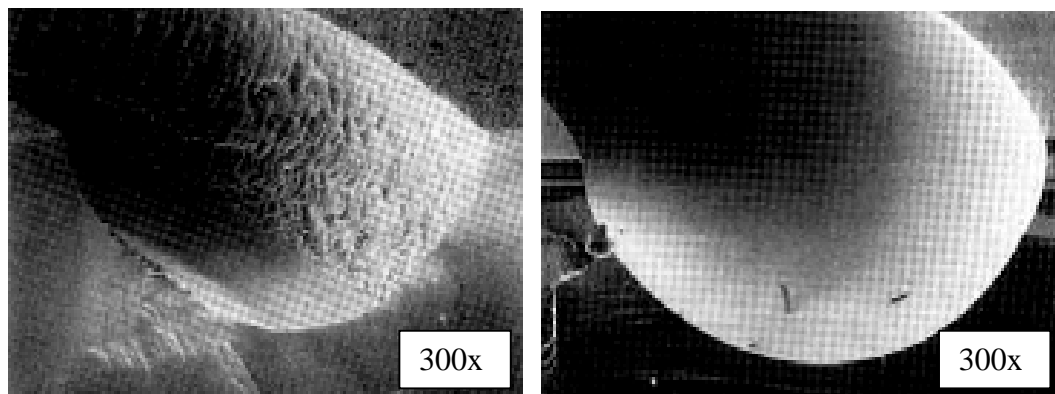
2.3.1. Křemík

Kanály mikroprůtokových zařízení vytvořené v křemíku mohou být získány dvěma metodami mokřím leptáním a suchým leptáním podporované plazmou (probrané v kapitole 2.2.2).

Krystalická struktura křemíku má preferovaný směr leptání, v závislosti na leptacím prostředí. Tempo procesu je nejpomalejší v rovině $\langle 111 \rangle$, přibližně stokrát, ve srovnání k anizotropní rovině $\langle 100 \rangle$ [20].

Křemíkové struktury jsou získávány leptáním křemíku v ionizovaných plynech obsahujících chlor a fluor. Tyto prvky tvoří s křemíkem sloučeniny, jakými jsou tetrachlor křemíku (SiCl_4) nebo tertachlor fluoru (SiF_4), které jsou následně odčerpávány z pracovního prostoru. Při použití freonu SF_6 jako pracovního plynu, se stává leptání křemíku rychlé a izotropní. Naproti tomu, když použijeme chlor nebo jeho sloučeniny např.: $\text{C}_2\text{F}_5\text{Cl}$, SiCl_4 , leptání se stává anizotropní, a pomalejší.

Leptání křemíku v plazmě SF_6/O_2 způsobuje drsnost jak bočních stěn, tak i dna struktury. Drsnost struktury vzniká následkem bombardování ionty a usazování produktů chemické reakce. Na obrázku 13 jsou viditelné kanály zhotovené v křemíku při různých parametrech procesu, kde je viditelná různá drsnost povrchu a různý profil leptání.



Obr. 13. Vliv různých parametrů leptání v plazmě SF_6 na profil a drsnost struktury křemíku [20]

Následkem chemických reakcí na bočních stěnách se usazuje polymer určený vzorem $\text{Si}_x\text{O}_y\text{F}_z$, který brzdí přístup radikálům do leptaného materiálu a zlepšuje anizotropii. Drsnost bočních stěn a povrchu křemíku po leptání RIE, může být zlepšena termickým okysličováním.

Reaktivní iontové leptání (RIE) je nejčastěji používanou metodou suchého leptání kanálů a hlubokých struktur na povrchu křemíku. Metodou RIE je možno vytvářet zároveň anizotropní struktury, jakož i izotropní, v závislosti na druhu použitých plynů, podmínkách vzniku plazmy a dodávaného výkonu [13]. Předností této metody je možnost získání rozměrů kanálů pod $1\mu\text{m}$.

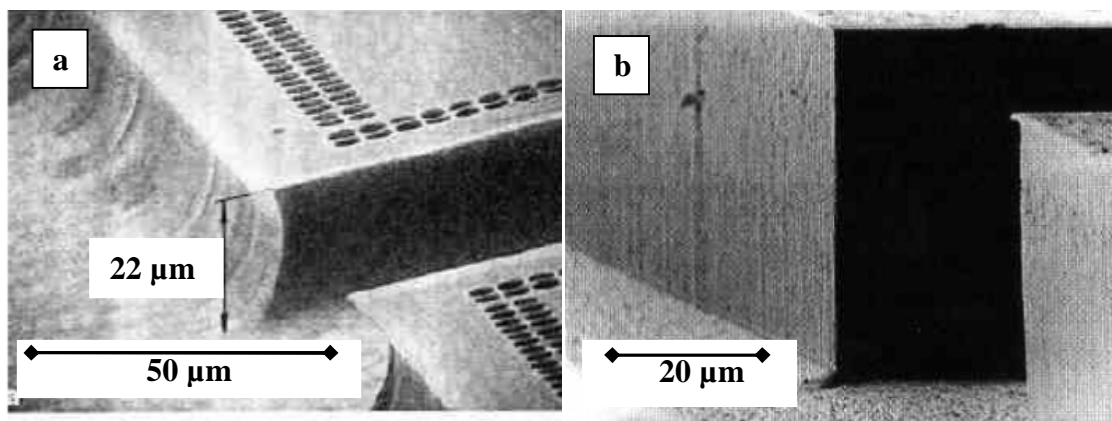


V tabulce 3 jsou uvedeny nejčastěji používané plyny jakož i výrobky reakce při metodě leptání plazmového křemíku.

Tab. 3. Plyny používané pro suché leptání křemíku v plazmě podle A. Górecké [20]

Plyn	Volné radikály	Produkt	Vrstva zpomalovací leptání	Plyn	Volné radikály	Produkt	Vrstva zpomalovací leptání
H ₂		HSiH ₄	Si _x H _y ²	CHF ₃	CF ₂	HF, (SiF ₄)	Si _x C _y F _z
CH ₄	H,CH ₃ ,CH ₂	SiH ₄ ,H ₂	Si _x C _y H _z	CH ₂ F ₂	CFH,C	HF	Si _x C _y F _z H _w
F ₂	F	SiF ₄	Si _x F _y ²	CH ₃ F	CH ₂ ,CFH	HF,H ₂	Si _x C _y F _z H _w
NF ₃	F,NF ₂	SiF ₄	Si _x N _y F _z ²	CF ₄ /O ₂	CF ₃ ,F,O	SiF ₄ ,F ₂ ,OF	Si _x O _y F _z
SiF ₄	F,SiF ₃	SiF ₄	Si _x F _y ²	CF ₄ /H ₂	CF ₃ ,F,H	SiF ₄ ,HF,CHF ₃	Si _x C _y F _z
CF ₄	F,CF ₃	SiF ₄	Si _x C _y F _z	SF ₆ /O ₂	SF ₅ ,F,O	SiF ₄ ,SOF ₄	Si _x O _y F _z
SF ₆	F,SF ₆	SiF ₄	Si _x S _y F _z ²	SF ₆ /H ₂	SF ₅ ,F,H	SiF ₄ ,HF	Si _x S _y F _z ²
S ₂ F ₂	F,S ₂ F	SiF ₄	Si _x S _y F _z ²	SF ₆ /N ₂	SF ₅ ,F,N ₂	SiF ₄	Si _x S _y F _z ²
Cl ₂	Cl	SiCl ₄	Cl	SF ₆ /CHF ₃	SF ₅ ,F,CF ₂	SiF ₄ ,HF	Si _x C _y F _z ²
Br ₂	Br	SiBr ₄	Br	CBrF ₃	-	Szklo	Ozon

Anizotropie suchého leptání je úzce závislá na teplotě podkladu. Jestliže teplota podkladu klesne pod -60°C (obr. 14), rychlost bočního leptání se prudce zmenšuje a leptání se stává anizotropní. Jestliže je povrch masky malý, tak druhá část povrchu křemíkové destičky je vystavena působení plazmy a anizotropie procesu klesá. Když je do reaktoru vložený podklad s velkým povrchem pro leptání, klesá koncentrace atomů fluoru, proto klesá rychlost leptání [20].

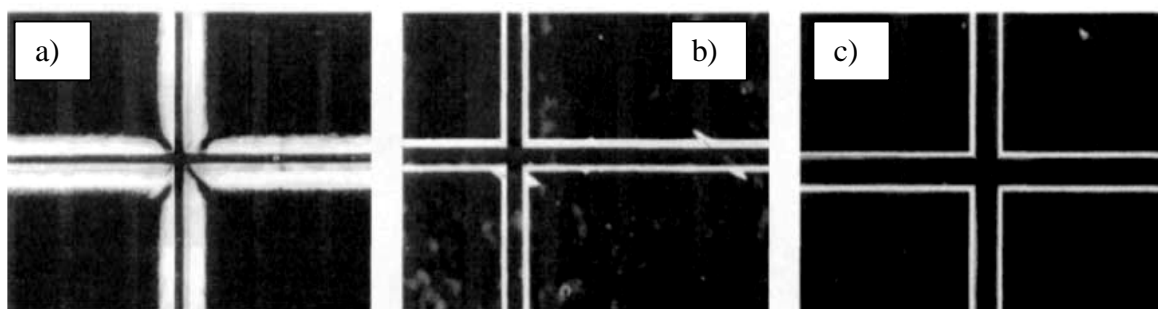


Obr. 14. Struktury křemíku leptané v plazmě SF₆ při různých teplotách [20]:

- a) T=300K
- b) T=210K

2.3.2. Sklo

Sklo je široce používané pro výrobu systémů mikročipů, a to z důvodu dokonalé optické propustnosti jakož i dokonalého elektro-osmotického průtoku (*ang. Elektro-Osmotic Flow EOF*). Chemické mokré leptání a syntéza vazby jsou společnými technikami výroby skleněných podkladů. Nejčastějšími leptacími činidly jsou: kyselina fluorovodíková, roztok kyseliny fluorovodíkové a směs kyseliny fluorovodíkové, kyseliny dusičné a deionizované vody (HF , HNO_3 , H_2O). Jako masky se nejčastěji používá zlato s vrstvou adhezního chromu. Z důvodu amorfnosti skla je využívána pouze technika izotropního leptání a tímto způsobem se získá tvar kanálů blížící se k půlkruhovému. Nejčastějším problémem leptání skla jsou napětí v povrchové vrstvě, které způsobují vznik vad struktury (obr. 15), poleptání a jehel v leptaných kanálech. Abychom se tomu vyhnuli, používá se žíhání skleněných povrchů před procesem leptání. To může být provedeno blízko teploty přechodu skla ze tekutého stavu do pevného stavu, v průběhu několika hodin. Na obrázku č. 15 jsou uvedeny příklady slabě leptaných kanálů (obr. 15a, b), ve srovnání se správným leptáním kanálu (obr. 15c) [21].



Obr. 15. Izotropické leptání kanálů na povrchu skla [21]

- a) Špatné leptání s podleptáním kanálů
- b) Špatné leptání s jehlicemi
- c) Dobré leptání bez vad

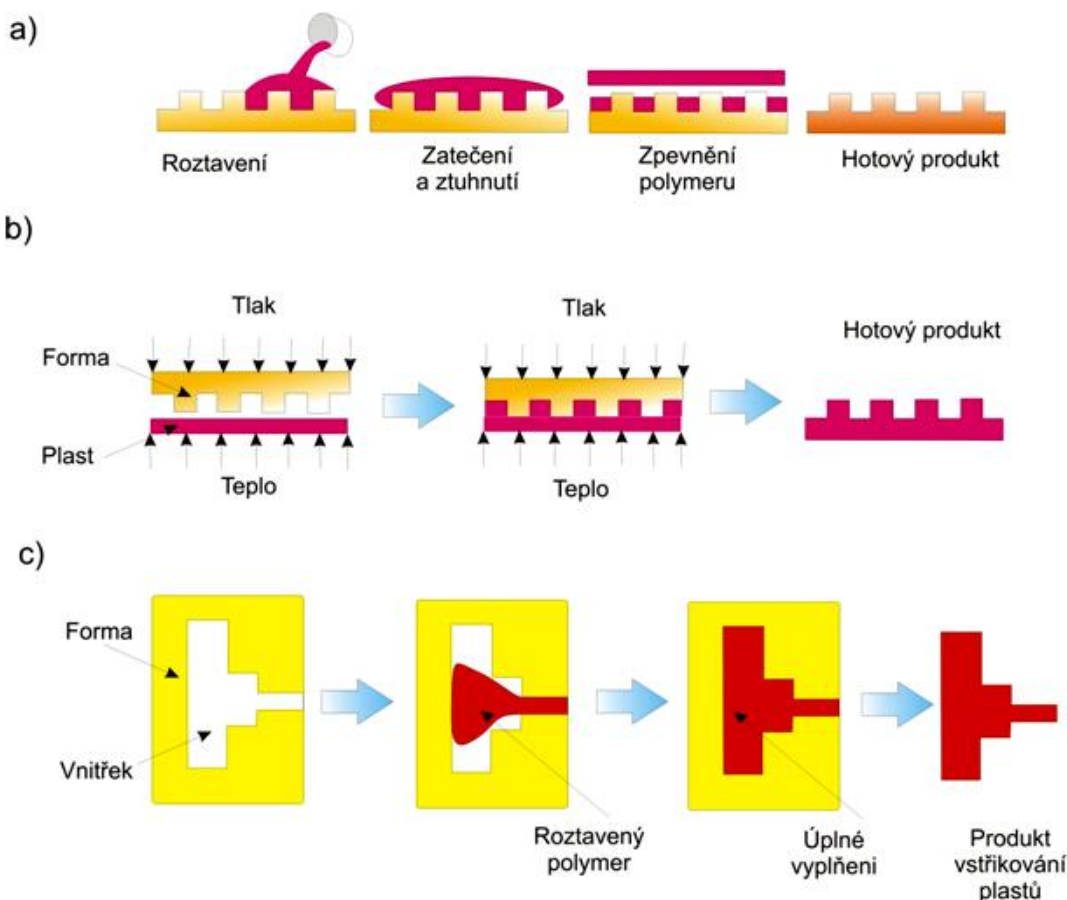
Jiné techniky vytváření mikrostruktur na skleněném podkladu využívají sklo zvané *ang. Photoimageable*. Anizotropie struktury skla je získávána používáním materiálů citlivých na světlo, litu, hliníku a křemíkových kompozicí. Jeden z nejlepších povedených příkladů použití skla jako podkladu pro mikročipy je elektroforetická kapilára, získána technikou leptání a technikami spojování. Předností kapilár je vysoká optická průhlednost vyžadována pro většinu čipů [21].

2.3.3. Polymery

Mezi několika materiály využívanými ve výrobě čipů, polymery a umělé hmoty jednoduchost výroby jedním s nejvíce oblíbených materiálů, s ohledem na nízké náklady, snadnost vytvoření, biochemickou odolnost a biokompatibilitu. Polymerové substance jako polyamid, polymethylmetakrylát (PMMA), polydimethyl siloxan (PDMS), polypropylen (PP) nebo polycarbonat (PC), zaručují široký rozsah fyzikálních a chemických vlastností. Polymery zaručují mikroprůtokovým zařízením možnost masové výroby, při používání metod odlévání, horkého vytlačování a vstřikování. Tato masová výroba dovoluje komercializaci čipů a používání v jednotlivých výzkumech [21].

V současné době se rozvinuly tři techniky vytváření struktur na polymerovém povrchu: lití, protlačování za tepla, vstřikování.

Na obrázku 16 jsou uvedeny schémata základních technik vytváření struktur na polymerových podkladech.

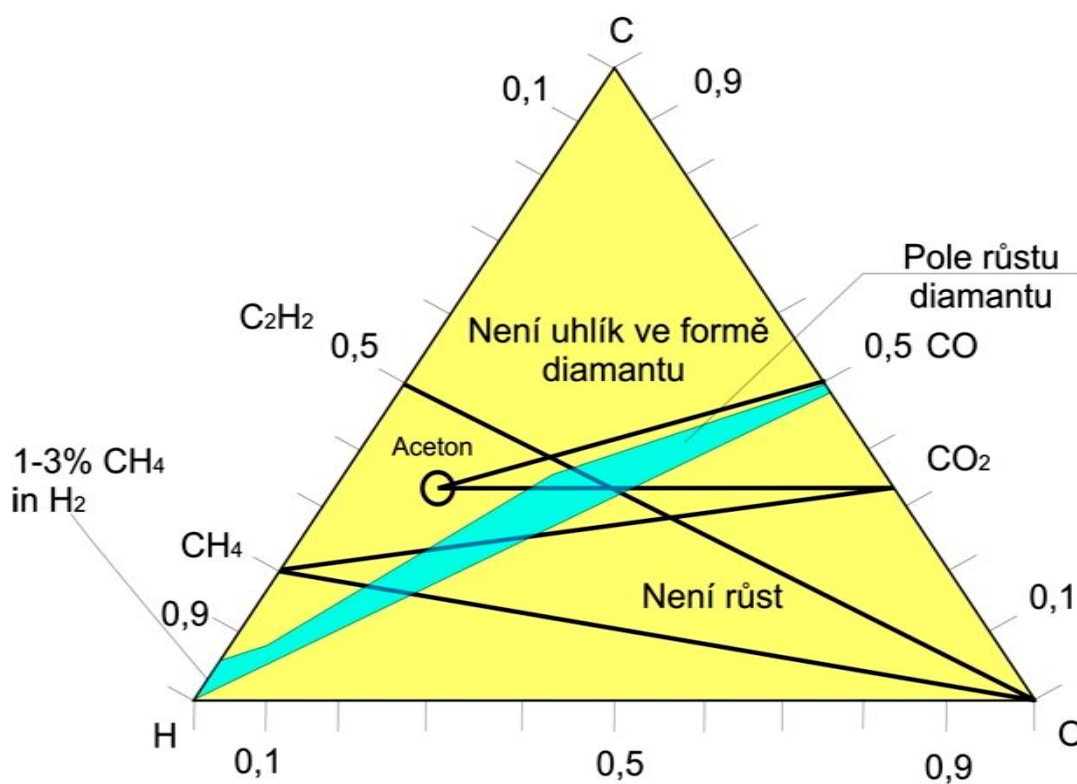


Obr. 16. Technologie výroby polymerních mikro- i nanostruktur [21]
a) lití, b) protlačování za tepla, c) vstřikování.

2.3.4. Polykrystalický diamant (PCD)

Nápad vytvoření diamantu pomocí nízkotlakových technik CVD byl poprvé představen ruskými vědci koncem 50. let XX. století. Od této doby mnoho vědců na celém světě bojovalo, aby vyvolali příslušné podmínky syntézy, nezbytné pro získání krystalu diamantu. Metoda CVD je velmi složitým procesem spojování, ve kterém se využívá uhlíková elektroda tvořící zdroj materiálu, jakož i reagující plyny, které jsou příslušně spojovány za účelem vytvoření polykrystalické vrstvy na příslušném podkladu [22].

Na obrázku 17 je uveden diagram podle F.W. May'e, na kterém je zobrazen vliv plynů reagujících na možnosti tvoření krystalů syntetického diamantu. Pod linií CO_2 není možnost růstu vrstvy, naopak nad touto linií, kde se ve úzkém pásmu tvoří krystaly polykrystalického diamantu, se nevyskytuje uhlík v podobě diamantu. Ve většině procesů spojování plynů CH_4 i H_2 , se používají koncentrace z nevelkého pole v levém dolním rohu trojúhelníku [22].



Obr. 17. Trojúhelník Bachmannův pro C-O-H wg F.W.Maya [22]



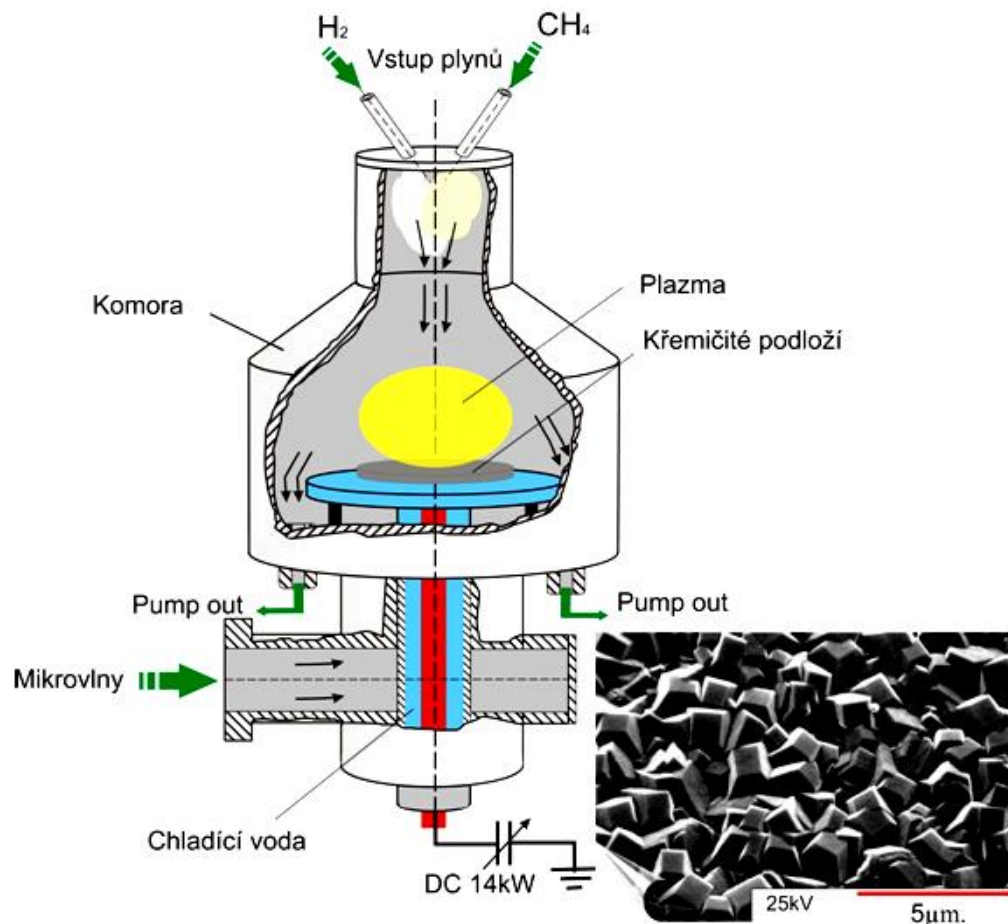
Diamant CVD, z důvodu spojení svých unikátních fyzikálních vlastností, je dokonalým technickým materiálem. Základními vlastnostmi tohoto diamantu jsou tvrdost – nesrovnatelná s jinými materiály a tepelná vodivost v pokojové teplotě a také široké pásmo propustnosti světla, od ultrafialového světla do mikrovlnného. Polykrystalický diamant je chemicky neutrální a má dokonalou odolnost proti otěru. Dokonalé vlastnosti byly získány díky použití nízkotlakového nanášení, dovolující vytvoření ve tvaru velkoplošných vrstev [23].

V procesu polykrystalického vytváření diamantu byla použita metoda mikrovlnné aktivace fyzikálních procesů - MPCVD (ang. *Microwave Plasma CVD*) (obr. 18), používanou také v procesu vytváření vrstev DLC (ang. *Diamond Like Carbon*), jakož i vrstev nanokrystalického diamantu NCD (ang. *Nanocrystalline Diamond*) [23].

Podmínkou metody MPCVD je dlouhodobé udržování stavu plazmy bez účasti elektrody, tímto způsobem se předchází znečištění a degradaci reaktorů, zajišťuje vysokou a neměnnou aktivaci plynů během dlouhého času usazování a charakterizují se vysokými kvalitativními parametry. Kromě takto podstatných předností metody, má také vady, které mají vliv na tvorbu diamantu, mj. poruchy elektrického pole s kmitočtem 2.45GHz přes hrany matrice se složitými tvary. Důsledkem těchto poruch jsou nestejnorodé teplotní pole, různá velikost zrna, proměnná tloušťka vrstvy a fázová nestejnorodost struktury. Pro mechanické vlastnosti diamantu je podstatná kvalita povrchu, která záleží hlavně na materiálu podkladu a jeho tvaru [24].

A.J.S. Fernandes a V.A. Silva [25] prokázali, že nejlepším materiálem pro podklad pro metody MPCVD by byl nitrid křemíku Si_3N_4 , s ohledem na podobnou tepelnou vodivost materiálů, čímž se zlepšení adheze.

V dnešní době neustále rostou technologické možnosti provedení stále menších zařízení a se stále lepšími a trvalejšími materiály.



Obr. 18. Příklad reaktoru - model DF-100, 5kW, 2.45GHz pro metodu MPCVD podle prof. Victora Ralchenka [15] a typická struktura polykrystalického diamantu na povrchu křemičité matrice.

Tab. 4. Parametry pro tvorbu polykrystalického diamantu podle Ralchenka [15]

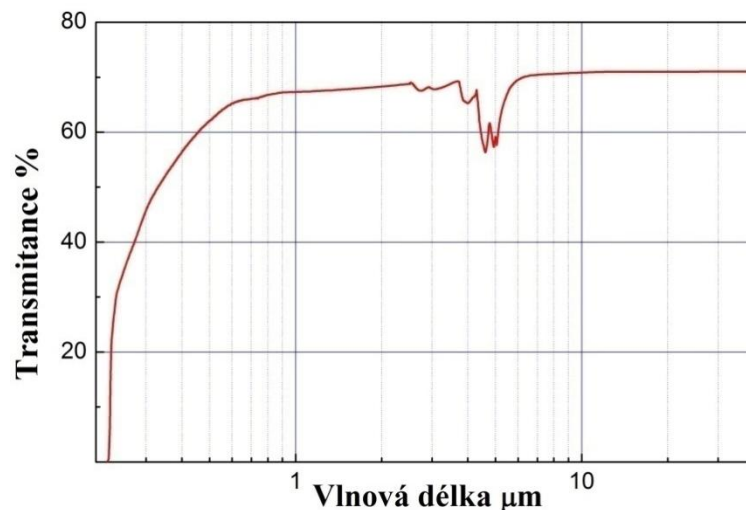
Parametr	Hodnota
Elektrický oblouk	14kW
Mikrovlnná plazma	5kW, 2.45GHz
Provozní tlak	100 Tr (13332,24 Pa)
Směs plynu	(1÷5%) H_2 , CH_4
Intenzita průtoku	1000 sccm
Teplota substrátu	700-900 °C
Rozměr substrátu	57÷76 mm - hrubý 100 mm - tenký
Rychlost růstu	1÷9 $\mu m/h$



2.3.4.1. Vlastnosti polykrystalického diamantu

Některé vlastnosti polykrystalického diamantu (PCD) vytvořeného metodou MPCVD při parametrech uvedených v tabulce 4 jsou popsány níže.

a) Optické



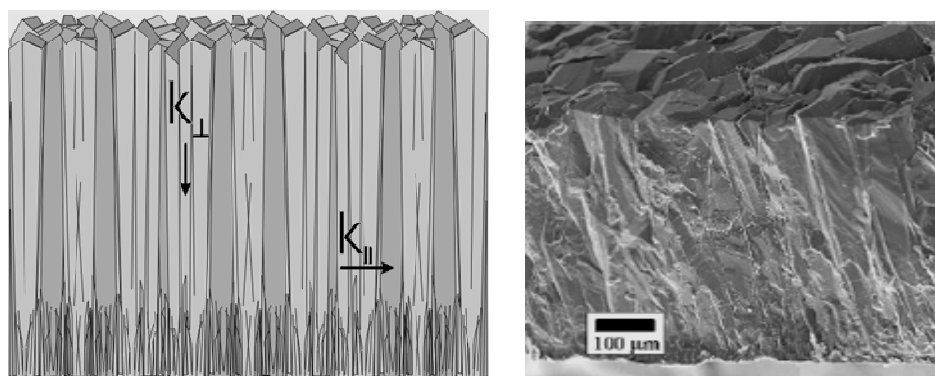
Obr. 19. Pásmo propustnosti světla polykrystalického diamantu s tloušťkou 150μm [15]

Tab. 5. Optické vlastnosti polykrystalického diamantu s tloušťkou 150μm [15]

Parametr	Hodnota
Vlnová délka pro který je diamant opticky nevodivý	225nm
Pásmo optické vodivosti	od 225nm do rádiový kmitočet
Pásmo absorpce druhého fotonu	2.5 ÷ 6.3 μm
Činitel absorpce světla	$\alpha = 0,056 \text{ cm}^{-1}$ při vlnové délce 10,6μm

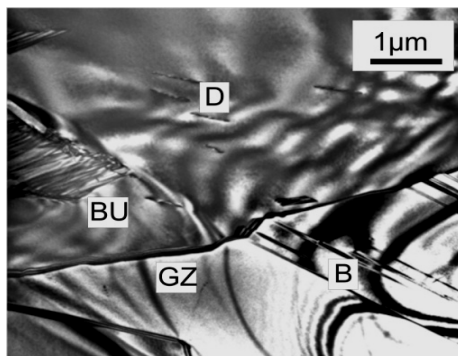
b) Tepelné

$$k_{\perp} > k_{\parallel}$$



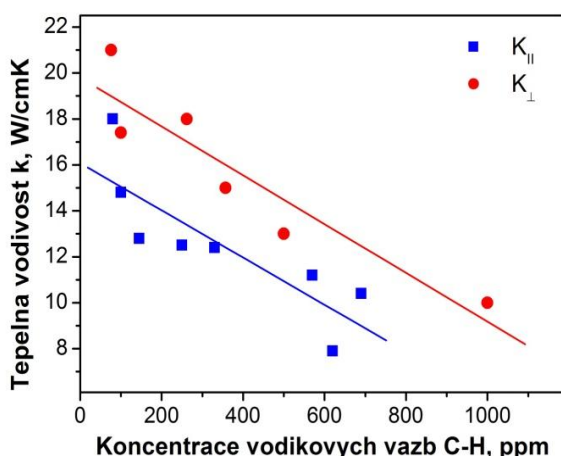
Obr. 20. Anizotropie tepelné vodivosti PCD [15]

Vazby vodíku (C-H) způsobují vznik vad struktur (obr. 21), a koncentrace vodíku je ukazatelem množství defektů struktury diamantu CVD (obr. 22). Na hodnotu tepelné vodivosti má podstatný vliv také koncentrace metanu v roztoku pracovních plynů (obr. 23) [26].

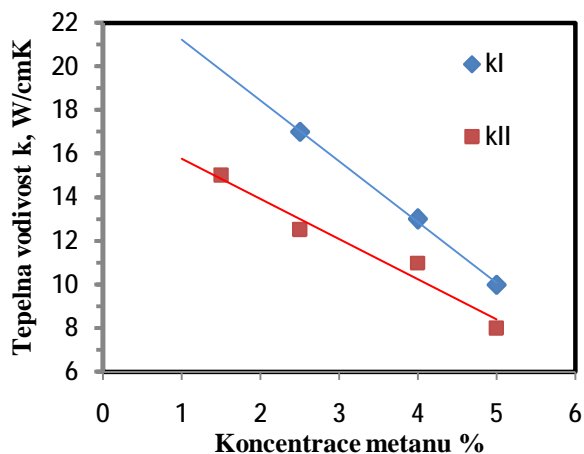


D - dislokace
B - dvojčata
GZ - hranice zrn
BU - poruchy uložení

Obr. 21. Poruchy struktury PCD [15]



Obr. 22. Závislost tepelné vodivosti PCD na počtu vodíkových vazeb [26]



Obr. 23. Vliv koncentrace metanu CH_4 ve směsi plynů CH_4/H_2 na tepelnou vodivost [26]

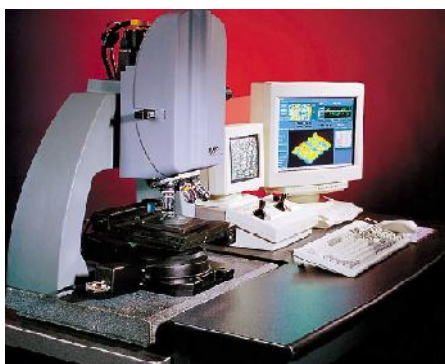
Analýzy byly provedeny na polykrystalickém diamantě při parametrech: výkon plazmy 5kW, teplota podloží 717°C , průtok plynu 400 sccm a tlak 100 Torr.

Tepelné vlastnosti polykrystalického diamantu [26]:

- Největší tepelná vodivost – 21 W/cmK
- Tepelná vodivost (k) ve směru kolmém je větší o 10÷15% než ve směru rovnoběžném
- Se zvýšením koncentrace metanu v roztoku plynů klesne tepelná vodivost.

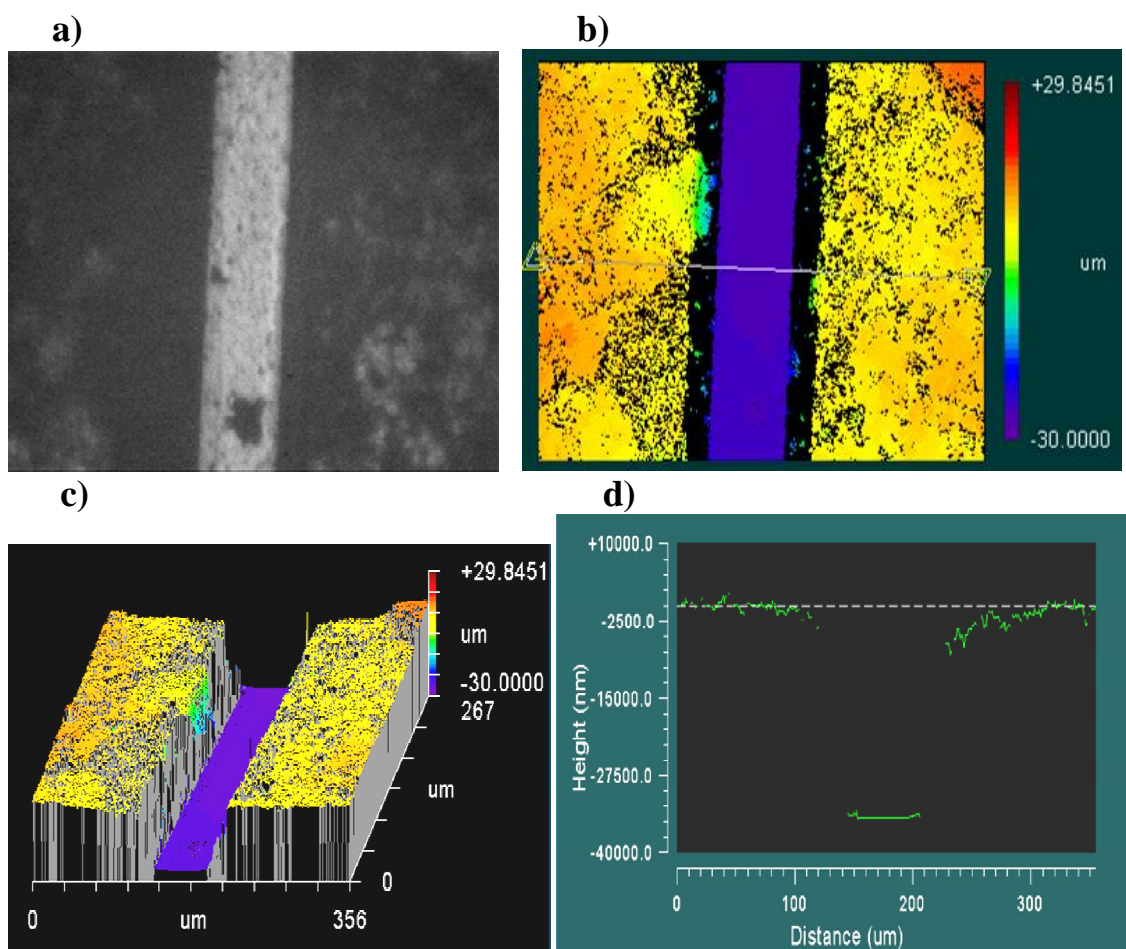


2.3.4.2. Tvar diamantové struktury



Obraz 3D struktury diamantového mikroprůtokového zařízení byl získán pomocí interferenčního mikroskopu ZYGO NewView 5000 (obr. 24) a popsán prof. Victorem Ralchenkem [15].

Obr. 24. Interferenční mikroskop ZYGO NewView 5000 [27]



Obr. 25. Obraz struktury kanálu mikroprůtokového zařízení podle prof. Ralchenka [15]

- a) Na mikroskopu
- b) 2D
- c) 3D
- d) Profil kanálu



III. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

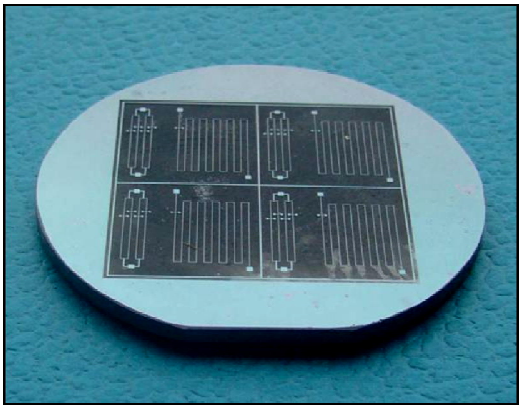
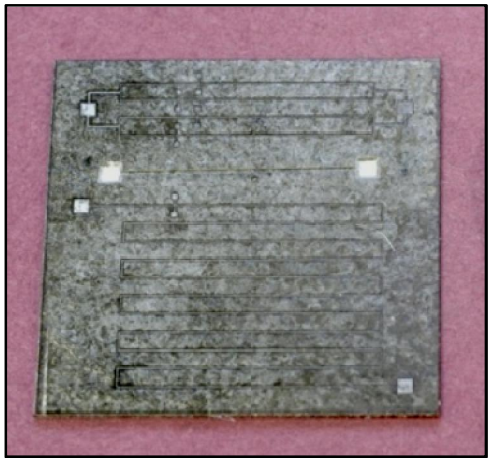
3.1. Cíle práce

Cílem výzkumů je hodnocení technologického procesu provedení mikroprůtokového diamantového zařízení jakož i zjištění vad povrchu geometrie trojrozměrných struktur.

V praktické části byla provedena charakteristika křemíkového podkladu a diamantového zařízení, jakož i určení vlivu vad povrchu křemíku na promítnutí tvaru a vad diamantových mikrostruktur. Pro charakteristiku byly využity současné techniky výzkumu.

Všechny výzkumy byly provedeny na vzorcích uvedených v tabulce 6, získaných od prof. Victora Ralchenka z General Physics Institute of Russian Academy of Sciences v Moskvě.

Tab. 6. Vzorky od prof. Victora Ralchenka [15]

Křemičitá matrice Průměr: 60mm Tloušťka: 3mm	
Diamantový čip Rozměry: 20x20x0.5mm	



3.2. Analýza stavu povrchu mikrostruktur

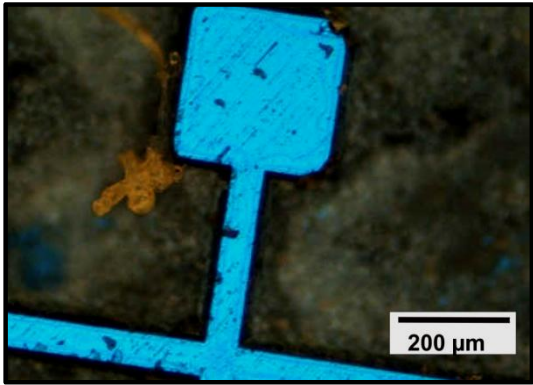
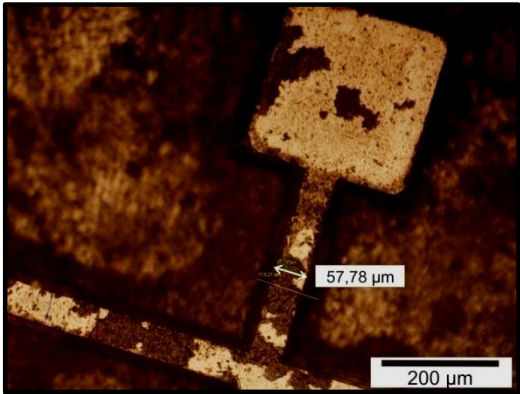
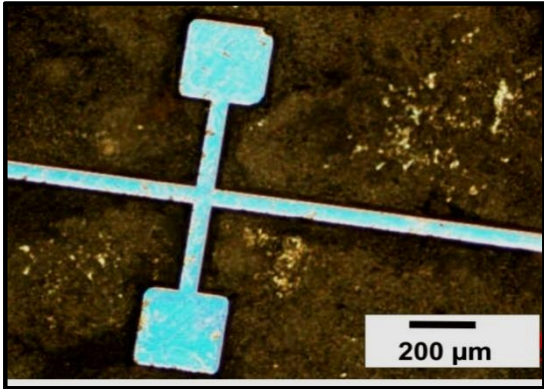
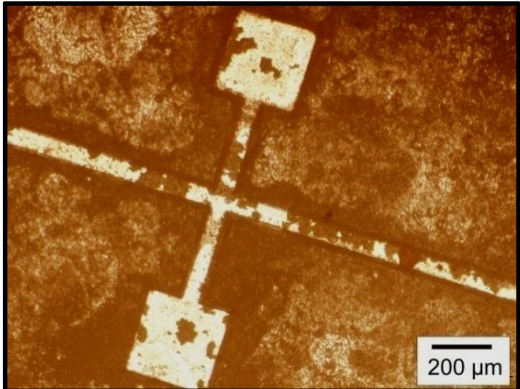
3.2.1. Světelná mikroskopie

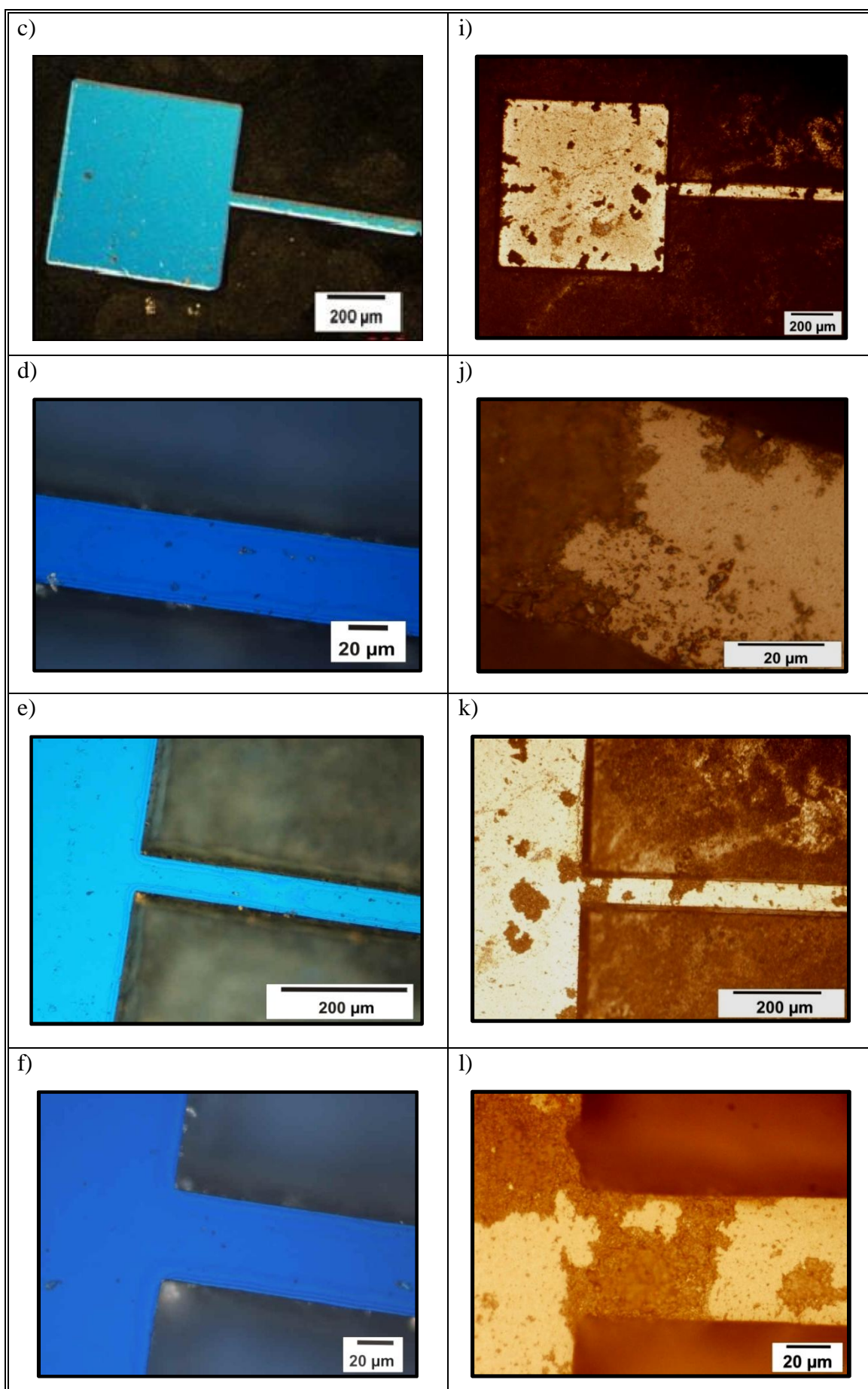


V tabulce 7 jsou zobrazeny kanály v diamantové a křemičité struktuře získané pomocí světelného mikroskopu NIKON EPIPHOT 200 (obr. 26). Analýza byla udělána na Technické Univerzitě v Lodži.

Obr. 26. Světelný mikroskop NIKON EPIPHOT 200

Tab. 7. Obrazy kanálů pořízené světelným mikroskopem

Křemičitá matrice	Diamantový čip
a) 	g) 
b) 	h) 





3.2.2. Rastrovací elektronová mikroskopie



V tabulce 8 jsou zobrazeny kanály v diamantové a křemičité struktuře získané pomocí rastrovací elektronové mikroskopie HITACHI S-3000N (obr. 27). Analýza byla udělána na Technické Univerzitě v Lodži.

Obr. 27. Rastrovací mikroskop HITACHI S-3000N

Tab. 8. Obrazy kanálů pořízené rastrovací elektronovou mikroskopií

Křemičitá matrice		Diamantový čip	
a)		d)	
b)		e)	
c)		f)	



3.3. Analýza tvaru křemičitých struktur

3.3.1. Konfokální mikroskopie

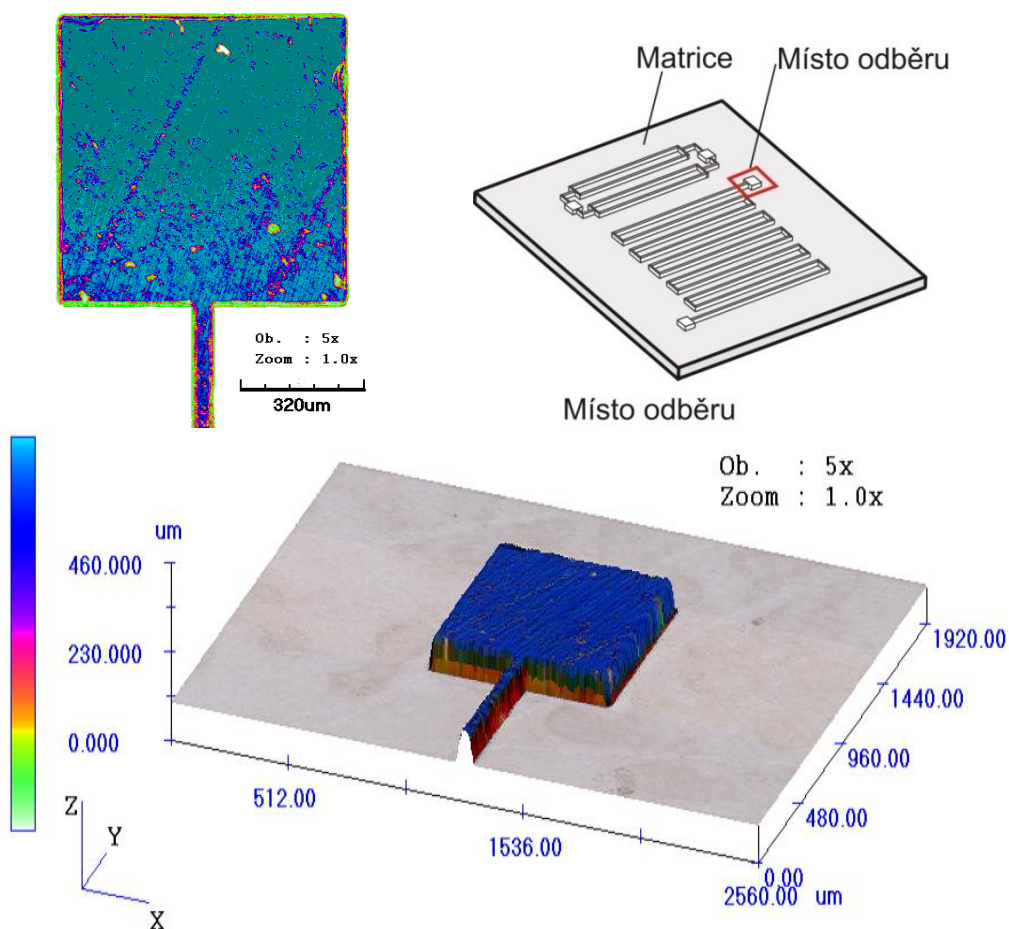
Obraz 3D struktury křemičité matrice získaný pomocí konfokálního mikroskopu OLYMPUS OLS3000 (obr. 28) na Technické Univerzitě v Liberci, a tvar a drsnost získaná pomocí profilometru HOMMEL TESTER T100 wave (obr. 29) na Technické Univerzitě v Lodži.



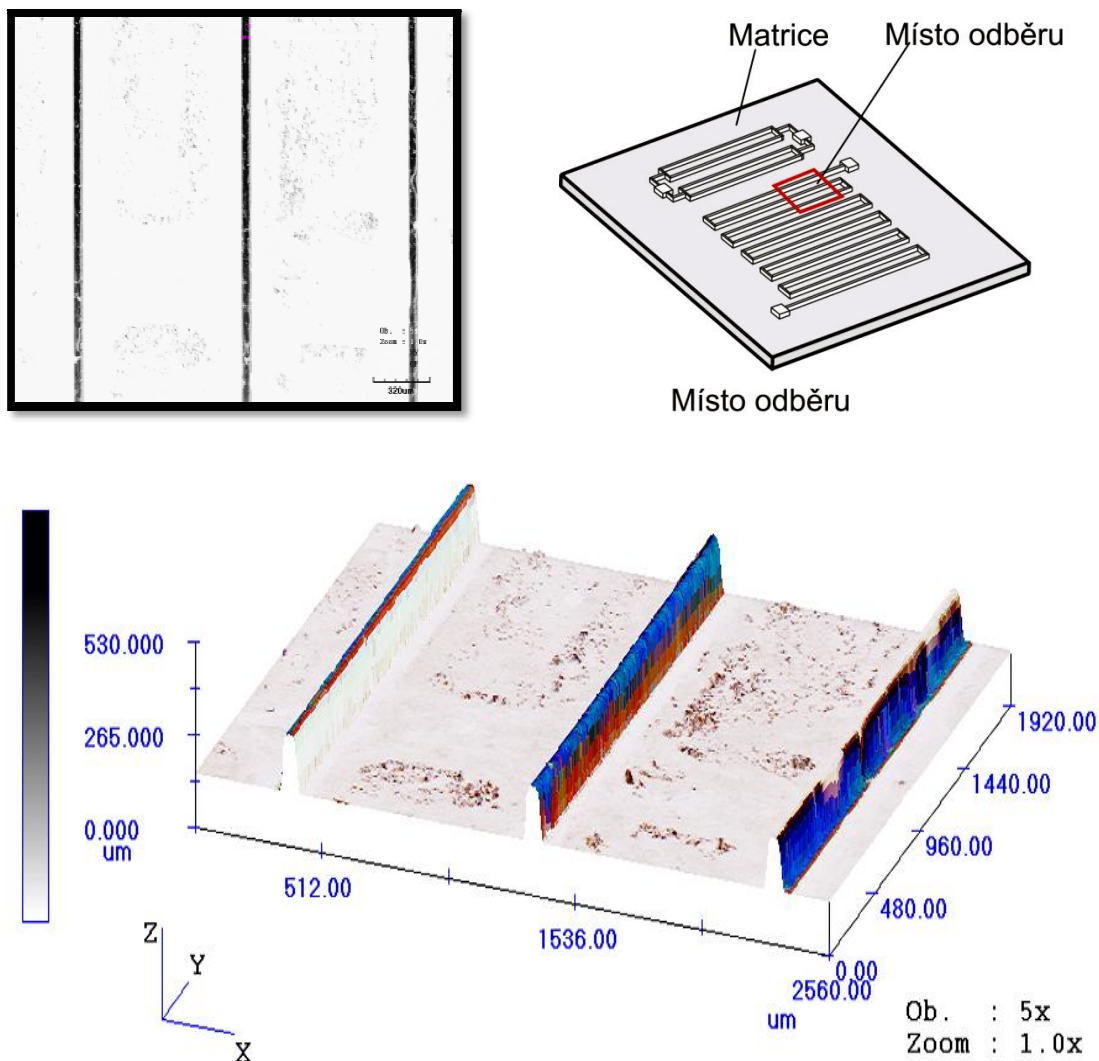
Obr. 28. Konfokální mikroskop OLYMPUS OLS3000



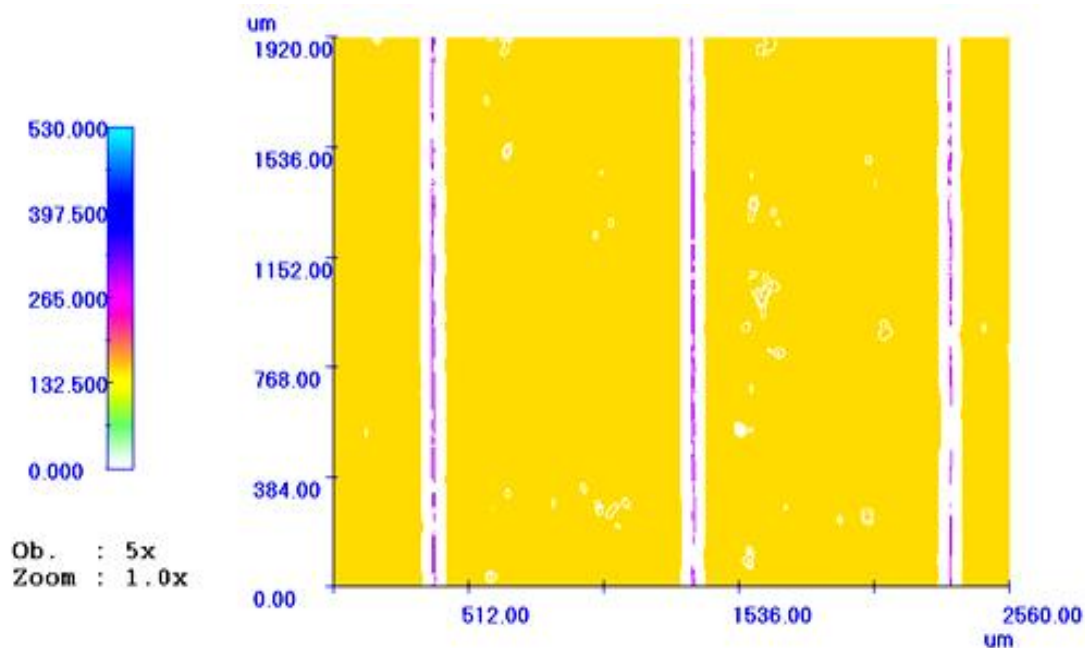
Obr. 29. Profilometr HOMMEL TESTER T1000 wave



Obr. 30. Fragment struktury 3D kanálu a místo odběru



Obr. 31. Fragment struktury kanálu 3D

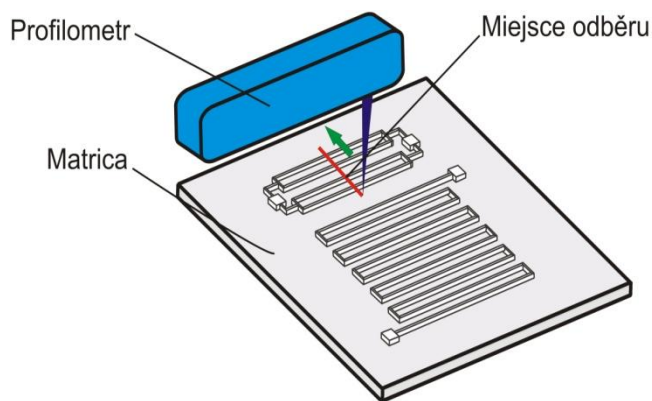


Obr. 32. Fragment struktury kanálu 2D



3.3.2. Profilometrická analýza povrchu

Na obrázku 34 je znázorněn profilometrický obraz struktury kanálů v křemičité matrici získaný profilometrem HOMMEL TESTER T100 wave (obr. 29).



Podmínky měření:

Snímač – TK300,

Působnost - 80 μm ,

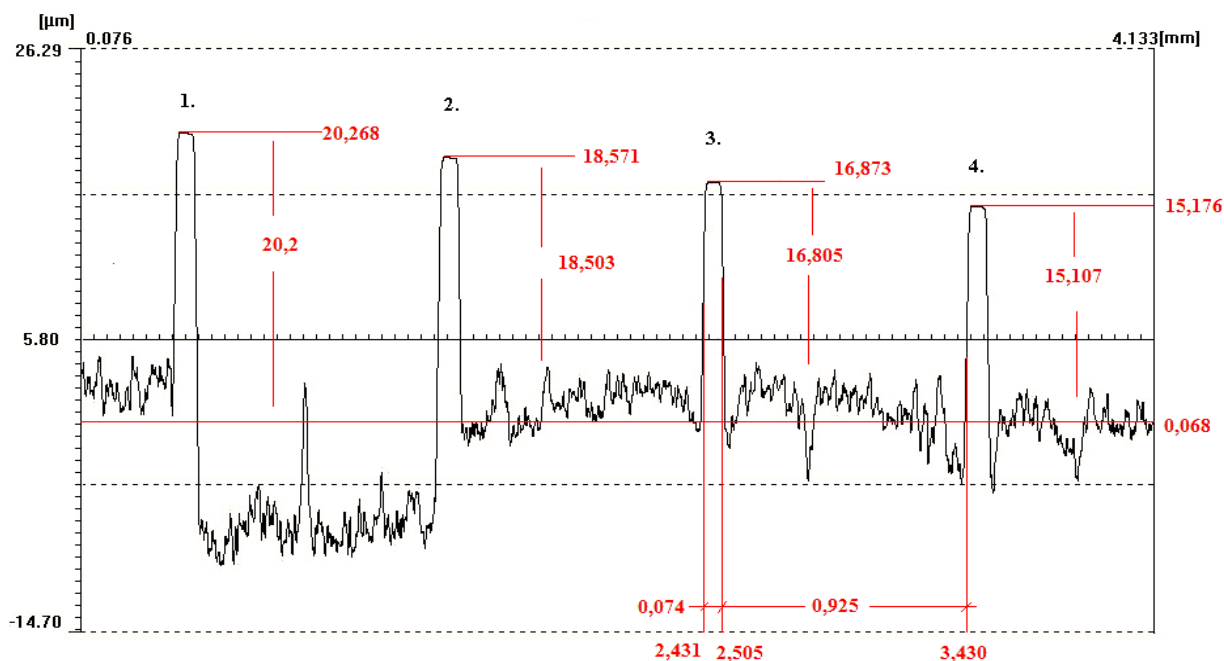
Délka zkušební tyče – 4 mm

Rychlost měření – 0,5 mm/s

Filtr – ISO 11 562 (M1)

Norma vyhodnocení – DIN/ISO

Obr. 33. Schema a parametry analýzy profilu kanálů



Obr. 34. Tvar 3D struktury křemičité matrice

Tab. 9. Drsnost povrchu křemičitého kanálu

Číslo kanálu	Ra	Rz	Rmax	Délka zkušební tyče
1	0,017 μm	0,16 μm	0,017 μm	4 mm
2	0,015 μm	0,06 μm	0,07 μm	4 mm
3	0,028 μm	0,23 μm	0,44 μm	4 mm

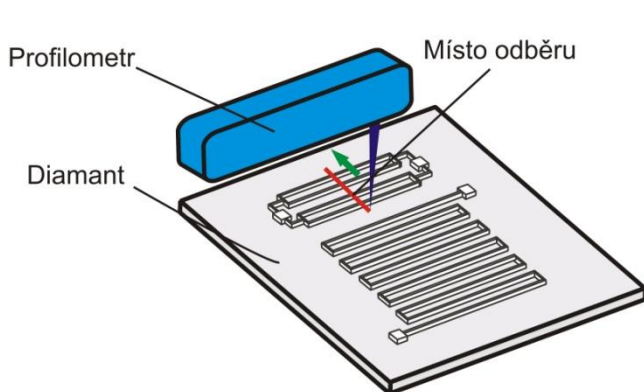
*Na kanále 4 nebylo provedeno měření



3.4. Analýza tvaru diamantových struktur

3.4.1. Profilometrická analýza povrchu

Na obrázku 36 je znázorněn profilometrický obraz struktury kanálů v diamantové matici získaný profilometrem HOMMEL TESTER T100 wave (obr. 29).



Podmínky měření:

Snímač – TK300,

Působnost - 80 μm ,

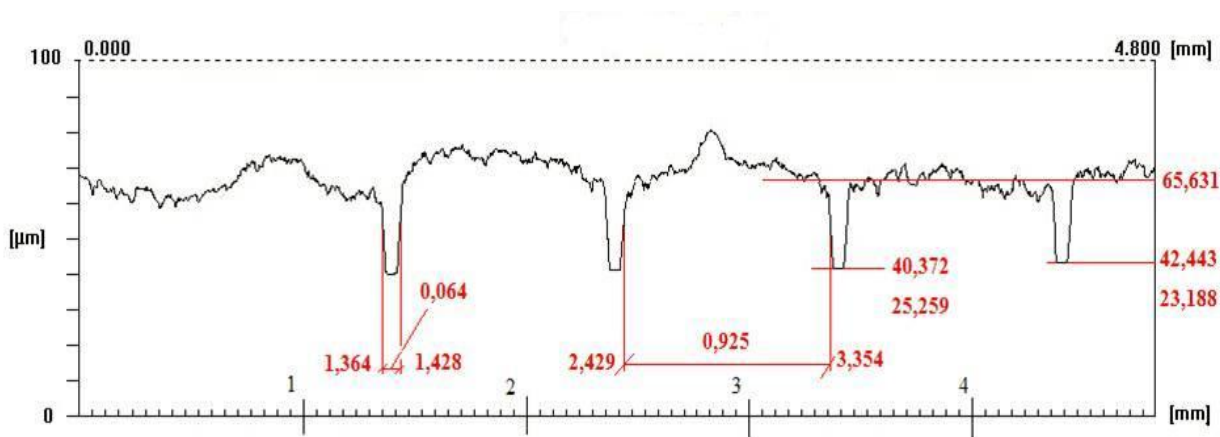
Délka zkušební tyče– 4 mm

Rychlost měření – 0,5 mm/s

Filtr – ISO 11 562 (M1)

Norma vyhodnocení – DIN/ISO

Obr. 35. Schema a parametry analýzy profilu kanálů



Obr. 36. Tvar 3D diamantové struktury

Tab. 10. Drsnost povrchu diamantové struktury

Ra	Rz	Rmax	Délka zkušební tyče
5,511 μm	30,7 μm	45,5 μm	4 mm



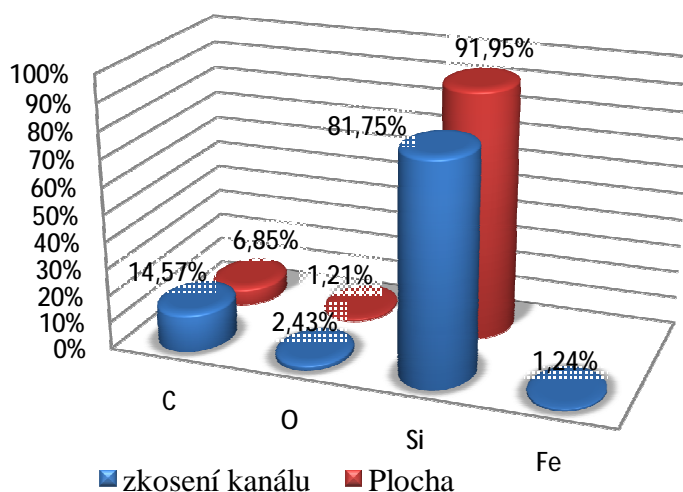
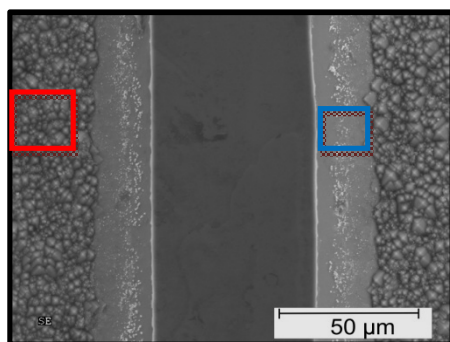
3.5. Analýza chemického složení povrchu struktur



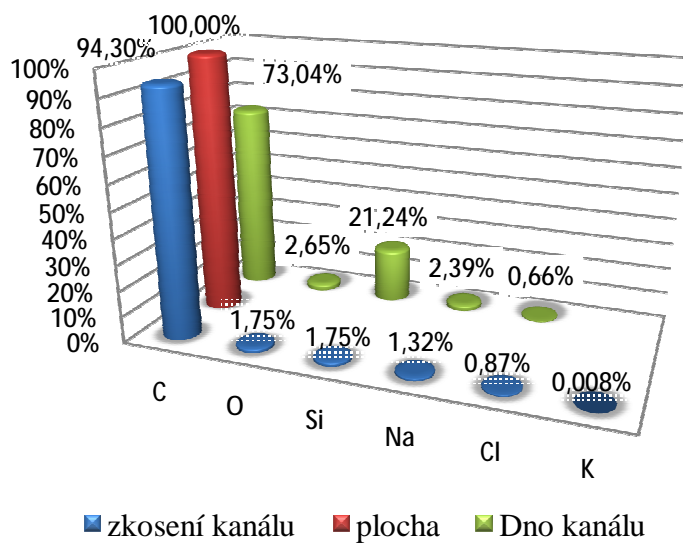
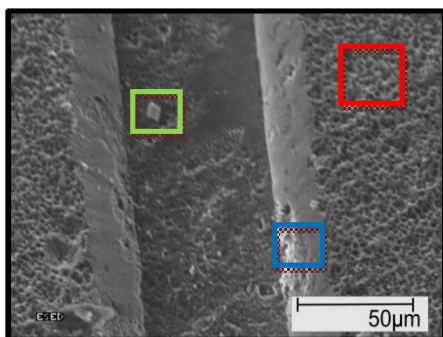
Níže je uvedeno chemické složení vybraných bodů na povrchu křemičité matrice a diamantového čipu. Analýza byla provedena pomocí adaptéru na rentgenovou mikroanalýzu EDS firmy Thermo NORAN (obr. 37). Analýza byla udělána na Technické Univerzitě v Lodži.

Obr. 37. Adaptér Thermo NORAN

a) křemičitá matrice



b) diamantový čip



Obr. 38. Analýza chemického složení povrchu



IV. HODNOCENÍ VÝSLEDKŮ

Technologie tvorby trojrozměrných diamantových struktur pro mikroprůtokové zařízení je založena na přesném zobrazení tvaru křemičitého podkladu v diamantu vytvořením jeho hrubé polykrystalické vrstvy metodou MPCVD, tzv. metodou repliky. Tato metoda má v zásadě zaručit přesné zobrazení tvaru matice na diamantové struktuře.

Tabulky 7 a 8 ukazují závislost tvaru diamantové struktury na tvaru formy z jaké byl získán, avšak nelze z nich vyvozovat přesné závěry, protože diamantová struktura nebyla provedena na stejné matici. Nemožná je analýza tvaru struktur, křemičité a diamantové zároveň po ukončeném procesu, protože křemík musí být odstraněn v procesu leptání. Jediným možným způsobem by byla analýza tvaru a profilu křemičité struktury před zahájením procesu usazování diamantu.

Základní metodou výzkumu diamantové struktury je optická mikroskopie. Díky ní byly objeveny vady povrchu, jak bylo zpočátku předpokládáno, v podobě „loupajících“ se polí hlavně na dně kanálů a na bočních površích. Pro potvrzení dřívějších postřehů byl proveden výzkum na elektronovém mikroskopu. Výsledek této analýzy ukazuje, že dřívější návrh byl chybný, protože „loupání“ nebylo pozorováno - byly to výrazné rozdíly drsnosti dna kanálů. Když se zamyslíme nad příčinou vzniku tohoto rozdílu, byl proveden výzkum na konfokálním mikroskopu (obr.28) a jeho pomocí byly získány trojrozměrné obrazy (obr. 30 – 32) křemičité struktury. Jeho pomocí je možné také obnovení původního vzhledu struktury, která mohla podlehnout mechanickým poškozením. Taková poškození jsou velmi pravděpodobná. Na obr. 31 na kanále nacházejícím se na pravé straně, je představen příklad takového poškození, viditelné jsou nespojitosti struktury a trhliny vyvolané vnějšími činiteli. Změnu výšky kanálu v těchto místech dokonale zobrazuje obr. 32 změnou barvy linie vrcholů. Pro zjištění drsnosti kanálů byl použit profilometr (obr. 29). Na třech křemičitých kanálech bylo provedeno měření drsnosti povrchu a jeho výsledky byly představeny v tabulce 9. Průměrná hodnota těchto měření je 0,02 μm , čili charakteristická hodnota pro přesné mechanicko-chemické leštění. Bohužel vzhledem k možnosti měřícího zařízení, jakož i hloubce úzkých diamantových kanálů nebylo možné provedení výzkumu drsnosti dna diamantové struktury. Naopak možné bylo určení tvaru jak jedné, tak i druhé struktury podle představených schémat na obr. 33 a 35. Výsledky výzkumu tvaru jsou uvedeny



na obr. 34 a 36 a ukazují, že kanály diamantového zařízení mají průměrnou hloubku 25μm a šířku 60μm u dna a 120μm u povrchu, při analogických rozměrech křemičité matrice. Vadou diamantové a křemičité struktury je lichoběžníkový tvar kanálů, což je viditelné na obr. 34 i 36. Výhodnější by bylo získání kolmosti stěn kanálů, jakož i největšího poměru šířky k hloubce kanálů za účelem zvětšení optické dráhy paprsků ultrafialového světla, využívaného pro měření v již hotovém mikroprůtokovém zařízení. Posledním výzkumem charakterizujícím struktury byla analýza chemického složení povrchu (obr. 38). Jeho cílem bylo zjištění, zda matrice neobsahuje přísady prvků, které by mohly způsobit změny drsnosti diamantu. Je složena z cca 90% křemíku a z cca 10% z uhlíku. Na dně diamantových kanálů je možno pozorovat oblasti se zvětšenou intenzitou křemíku, pravděpodobně zbytky po procesu leptání.

Po seznámení s technologickým procesem výroby diamantového mikroprůtokového zařízení, je možno usuzovat, že proces vytváření diamantové struktury s rozměry požadovanými mikroprůtokovými zařízeními je nákladným a časově náročným procesem, protože probíhá v atmosféře cenných pracovních plynů v době od 200 do 300 hodina a vyžaduje celodenní (24-hodinovou) lidskou obsluhu. Křemičitý substrát musí mít velkou tloušťku – 3 mm, bezpodmínečně pro zmenšení rizika deformace této struktury během procesu usazování, probíhajícího při teplotě 700÷900 °C. Rychlost růstu diamantové vrstvy klesá spolu s růstem rozměrů substrátu. Aby se zmenšila doba trvání procesu, a následkem toho náklady výroby zařízení, by bylo třeba zmenšit rozměry podkladu.



V. ZÁVĚR

Cílem této práce bylo hodnocení technologického procesu provedení mikroprůtokového diamantového zařízení a zjištění závad povrchu geometrie trojrozměrných struktur.

Práce se skládá ze dvou částí. V teoretické části byly představeny techniky použité pro získání diamantové struktury a možnosti využití zařízení pro biochemickou analýzu. V praktické části práce byly tyto struktury charakterizovány za účelem hodnocení geometrie a zjištění vad tvaru a povrchu. Vady byly zdokumentovány na fotkách, v tabulkách a výkresech.

Prvními dvěma výzkumy byly prohlídky stavu povrchu struktur provedené pomocí optického mikroskopu a elektronového rastrovacího mikroskopu (SEM). Výsledky byly představeny příslušně v tabulkách 7 a 8.

Dále byla provedena analýza tvaru křemíkové struktury pomocí konfokálního mikroskopu a profilometrické výzkumy. Výsledky v podobě výkresů, tabulek a trojrozměrných fotografií jsou uvedeny v kapitole 3.3.

Pro porovnání geometrie struktur byla provedena na diamantové struktuře profilometrická analýza a výsledky byly uvedeny v kapitole 3.4.

Posledním výzkumem byla analýza chemického složení vybraných míst na povrchu substrátu a hotového diamantového čipu metodou rentgenové mikroanalýzy EDS. Chemické složení vybraných míst je představeno v podobě výkresů na obr. 38.

Výsledky této práce jsou součástí projektu MNT ERA-Net č. ERA-NET MNT/98/2006 po názvem: **Diamantové mikroprůtokové zařízení pro genomiku a proteomiku** (*ang. Diamond Microfluidic Devices for genomics and proteomics*) [28].



VI. POUŽITÁ LITERATURA

-
- [1] DZIUBAN J., NIERADKO Ł., GÓRECKA-DRZYZGA A., MRÓZ J. *Kapilarne mikrosystemy do całkowitej analizy mediów wieloskładnikowych (1)*, Elektronizacja 7-8 (1997) 4-8, Kraków 1997
 - [2] BERGVELD P., The Challenge of Developing μ TAS, Micro Total Analysis Systems'94 Proceedings of the μ TAS'94 Workshop, 21-22 Nov. 1994, 1994 Kluwer Academic Publishers, str. 1-5
 - [3] HULACKI A. *Współczesna chemia analityczna – wybrane zagadnienia* Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2001
 - [4] URL<<http://www.nanogen.com/products/instrumentation/nanochipcartridges/>> citováno 19.01.2007
 - [5] URL<<http://www.debiotech.ch/products/msys/images/insulinpump/skin2.html>> citováno 19.01.2007
 - [6] URL< <http://www.chem.agilent.com/Scripts/PCol.asp?lPage=494>> citováno 19.01.2007
 - [7] PAULUS A., Planar Glass and Plastic Micromachined Devices for Drug Development in the Post-Genomic Era, Proceedings of MICRO.tec 2000 VDE World Micro-technologies Congress September 25-27 EXPO 2000 Hannover, VDE Verlag, str. 449-504
 - [8] URL < <http://www.chem.agilent.com/Scripts/PCol.asp?lPage=50>> citováno 19.01.2007
 - [9] URL <<http://www.chem.agilent.com/cag/bsp/orderingdetails/gerh.asp?KitPage=37068>> citováno 23.01.2007
 - [10] URL < <http://zto.mchtr.pw.edu.pl/download/98.pdf> > citováno 23.03.2007
 - [11] URL < http://reason.imio.pw.edu.pl/pmk/pmk_W2_5.html > citováno 22.03.2007
 - [12] URL<http://www.nanooze.org/portuguese/articles/articlesp10_photolithography.html> citováno 22.03.2007
 - [13] URL <http://www.mif.pg.gda.pl/homepages/maria/pdf/INM_07_8.pdf> citováno 22.03.2007
 - [14] URL < <http://www.wemif.pwr.wroc.pl/agd/trawienie/traw-plazm.htm> > citováno 22.03.2007
 - [15] Prezentace prof. Victora Ralchenki z General Physics Institute of Russian Academy of Sciences, Moscow ze setkání „DIAMID Meeting” 6.3. 2007 v Lodži
 - [16] PIOTR KULA *Inżynieria warstwy wierzchniej* Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź 2000
 - [17] LESZEK A. DOBRZAŃSKI, *Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo* Wydawnictwa Naukowo- Techniczne, Warszawa-Gliwice 2002, str.361
 - [18] ANNA KARCZEWSKA, *Sekwencjoner DNA nowej generacji – dobór materiałów* Rozprawa doktorska, Politechnika Warszawska, 2002
 - [19] RALCHENKO, V.: et al. Nano- and microcrystalline CVD diamond films on surfaces with intricate shape, In A.A. Voevodin et al. (eds), Nanostructured Thin Films and Nanodispersion Strengthened Coatings, 2004, p.209



- [20] ANNA GÓRECKA-DRZAZGA, *Obróbka plazmowa w mikroelektronice i mikromechanice*
- [21] B.Buchman, *Springer Handbook of Nanotechnology* part. 9. *Microfluidics and Their Applications to Lab-on-a-Chip* str. 256
- [22] PAUL W. MAY, *Diamond thin films: a 21st-century material* School of Chemistry, University of Bristol, Bristol BS8 1TS, UK
- [23] BJÖRKMAN H., ERICSON C., HJERTÉN S., HJORT K.: *Diamond microchips for Fast chromatography of proteins* ; Sensors & Actuators B79 (2001) 71-77
- [24] A.J.S. FERNANDESA, V.A. SILVA, J.M. CARRAPICHANO, G.R. DIAS, R.F. SILVA, F.M.COSTA *MPCVD diamond tool cutting-edge coverage: dependence on the side wedge angle* Elsevier 2001
- [25] V.A. SILVA, F.M. COSTA, A.J.S. FERNANDES, M.H. NAZARÉ, R.F.SILVA, *Influence of SiC particle addition on the nucleation density and adhesion strength of MPCVD diamond coatings on Si3N4 substrates*, *Diamond Relat. Mater.* 9(2000)483_488
- [26] A.V. SUKHADOLAU, E.V. IVAKIN, V.G. RALCHENKO, A.V. KHOMICH, A.V. VLASOV, A.F. POPOVICH, *Thermal conductivity of CVD diamond at elevated temperatures*, 2005
- [27] URL <http://www.lamdapacific.com/products/Tech_Doc/zygo/nv5000_specs.pdf> citováno 10.5.2007
- [28] Projekt MNT ERA-Net *Diamantowe urządzenia mikroprzepływowe dla genomiki i proteomiki. (ang. Diamond Microfluidic Devices for genomics and proteomics* Politechnika Łódzka & Instytut Technologii Elektronowych